
Untersuchung zur thermischen Langzeitstabilität von Epoxidharzen der elektrischen Isoliertechnik in Abhängigkeit von oxidativen Umgebungseinflüssen



Vom Fachbereich Maschinenbau
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sebastian Wiebel
aus Frankfurt am Main

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Matthias Rehahn
Tag der Einreichung:	24. April 2012
Tag der mündlichen Prüfung:	03. Juli 2012

Darmstadt 2012

D 17



Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der Technischen Universität Darmstadt.

Frau Prof. Dr.-Ing. Christina Berger, der ehemaligen Leiterin des Instituts für Werkstoffkunde und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt, möchte ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Forschungsarbeit herzlich danken.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner, dem Leiter des Instituts für Werkstoffkunde und der Staatlichen Materialprüfungsanstalt, danke ich für seine konstruktiven Anregungen und Diskussionen und die Bereitschaft, das Referat dieser Arbeit zu übernehmen. Ebenso danke ich Herrn Prof. rer. nat. Matthias Rehahn für die Übernahme des Korreferats.

Dem Leiter des Kompetenzbereichs Kunststoffe Herrn Dipl.-Ing. Alexander Bockenheimer danke ich für die gute Zusammenarbeit und vielen Freiräume, die notwendig waren, diese Arbeit fertigzustellen.

Herrn Dr. Wolfgang Radke vom Deutschen Kunststoffinstitut (DKI), sowie Herrn Dr. Manfred Suppa und Herrn Dr. Gunther Baumgarten danke ich für den fachlichen Austausch auf dem komplexen Themengebiet der Epoxidharze.

Meinen fleißigen und zuverlässigen studentischen Hilfskräften Paul Felber, Ina Piotrowski, Svenja Dill und Alena Kolbe danke ich für die umfassende Unterstützung bei der Ermittlung der zahlreichen Messdaten. Ebenso danke ich meinen Kolleginnen Cornelia Grant und Theresa Beyrich für die Hilfe bei der Durchführung der dielektrischen und spektroskopischen Messungen.

Weiterhin gilt mein Dank allen Kollegen und Mitarbeitern des Fachgebiets und der Materialprüfungsanstalt für die angenehme Zusammenarbeit.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt meiner Kollegin Pia Lechner. Die gegenseitige Motivation und der freundschaftliche Zusammenhalt haben mir täglich gezeigt, dass vieles zu erreichen ist, wenn man nur gemeinsam an einem Strang zieht. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht entstanden und hätte zudem nicht halb soviel Spaß gemacht.

Der allergrößte Dank gilt meinen Eltern, die immer an mich geglaubt haben und meiner Frau Marion, die mir stets den Rücken freigehalten und unermüdlich bei der Durchsicht der Arbeit geholfen hat. Sie und meine kleine Miriam haben mir stets die Kraft und den Halt gegeben, um auch in schwierigen Zeiten nicht aufzugeben.



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Einteilung der Elektroisolierstoffe	5
2.2	Epoxidharze als Elektroisolierstoff	7
2.3	Chemischer Aufbau von Epoxidharzen	8
2.4	Alterungsmechanismen von Epoxidharzen	10
2.4.1	Ursachen der Alterung von Polymeren	10
2.4.2	Thermischer und thermo-oxidativer Abbau von Epoxidharzen	12
2.4.3	Einfluss der Alterungsvorgänge auf das thermische Langzeitverhalten	16
2.5	Lebensdaueranalyse von Elektroisolierstoffen	16
2.5.1	Prüfmethoden für Elektroisolierstoffe	16
2.5.2	Modelle der Reaktionskinetik zur Beschreibung des Alterungsverhaltens . .	18
2.5.3	Beschreibung von Eigenschaftsverlusten mittels Reaktionskinetik	20
3	Zielsetzung	25
4	Versuchsprogramm zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit	27
4.1	Versuchsaufbau der Wärmeschrankanlage	27
4.2	Gewählte Werkstoffkriterien zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit	28
4.2.1	Biegefestigkeit	29
4.2.2	Härteprüfung	29
4.2.3	Elektrischer Durchgangswiderstand	29
4.2.4	Elektrischer Oberflächenwiderstand	30
4.2.5	Dielektrische Eigenschaften	30
4.2.6	Masseverlust	31
4.3	Gewählte Einlagerungsbedingungen	32
4.4	Verwendete Analyseverfahren	33
4.4.1	ATR-IR Spektroskopie	33
4.4.2	Thermogravimetrische Analyse	33
4.4.3	Pyrolyse GC/MS	34
4.5	Untersuchte Epoxidharze	34
4.5.1	Vergussmasse	35
4.5.2	Schichtpressstoff	36
4.5.3	Formmasse	37
4.5.4	Vergleich der strukturellen Zusammensetzung mit ATR-IR Spektroskopie . .	38
5	Bestimmung der thermischen Langzeitstabilität durch Einlagerungsversuche	41
5.1	Ermittlung mechanischer Kennwerte	41
5.1.1	Bestimmung der Biegefestigkeitsänderung bei Langzeitlagerung	41

5.1.2	Ermittelte Reaktionsordnungen der Biegefestigkeitsabnahme	46
5.1.3	Beschreibung der Biegefestigkeitsänderung durch das Lebensdauergesetz .	47
5.1.4	Bestimmung des Temperaturindex der Biegefestigkeitsabnahme	50
5.1.5	Optische Analyse der gealterten Biegeproben	53
5.1.6	Bestimmung der Härte bei Langzeitlagerung	56
5.1.7	Korrelation zwischen Biegefestigkeit und Härte	59
5.1.8	Zusammenfassung der Ergebnisse aus mechanischen Kennwertbestimmungen	61
5.2	Ermittlung elektrischer Kennwerte	62
5.2.1	Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften bei Langzeitlagerung	62
5.2.2	Bestimmung der elektrischen Widerstandswerte bei Langzeitlagerung . . .	64
5.2.3	Bewertung der Ergebnisse aus elektrischen Kennwertbestimmungen	65
5.3	Ermittlung der Masseänderung	68
5.3.1	Bestimmung der Masseänderung bei Langzeiteinlagerung	68
5.3.2	Extrapolation des Langzeitverhaltens auf Basis des Masseverlusts	72
5.3.3	Korrelation mit anderen Werkstoffeigenschaften	72
5.3.4	Bewertung der Übertragbarkeit auf thermische Analyseverfahren	77
6	Thermoanalytische Untersuchung des Degradationsverhaltens	79
6.1	Ergebnisse der Werkstoffcharakterisierung aus Langzeitversuchen	79
6.2	Thermogravimetrische Analyse an ungealterten Proben	83
6.3	Thermogravimetrische Analyse an gealterten Proben	87
6.4	Oberflächenanalyse mit ATR-IR-Spektroskopie	91
6.5	Untersuchung der Vergussmasse mit Pyrolyse GC/MS	93
6.6	Zeitabhängigkeit der Zersetzungskinetik	95
6.7	Zusammenfassung der Ergebnisse aus analytischen Untersuchungen	97
7	Bewertung des thermischen und thermo-oxidativen Degradationsverhalten	99
7.1	Ermittlung von alterungsanfälligen Strukturen der Harznetzwerke	99
7.2	Einflüsse des chemischen Abbaus auf die Werkstoffeigenschaften	102
7.3	Bewertung der Gesamtergebnisse	105
7.3.1	Allgemeine thermische und thermo-oxidative Beständigkeit	105
7.3.2	Einfluss auf den Masseverlust	106
7.3.3	Einfluss auf die Biegefestigkeit	107
7.3.4	Einfluss auf die Härte und Oberflächeneigenschaften	107
7.3.5	Elektrische und dielektrische Eigenschaften	107
8	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Literaturverzeichnis	112
A	Anhang	121

Abbildungsverzeichnis

1.1	Leiterplatte mit Vergussmasse als Schutzumhüllung	2
2.1	Einteilung der Isolierstoffe	6
2.2	Beispiele für Anwendungen von Elektroisolierstoffen im Automobil: Getränkte Spulenwicklungen in Elektromotoren (links), Lötstopplacke und Leiterplattensubstrate (Mitte), Spulengehäuse für Automobilsensorik (rechts)	6
2.3	Struktur der namensgebenden Epoxid- bzw. Oxirangruppe an einem allgemein formulierten organischen Molekül (R)	8
2.4	Schematische Additionsreaktion einer Epoxidgruppe mit einem Amin durch Umlagerung von Wasserstoff	9
2.5	Selbstpolymerisation eines Epoxidharzes mit Hilfe eines Katalysators	9
2.6	Zersetzungsverhalten von Epoxidharz in Luft und Stickstoff bei dynamischer TGA-Messung	12
2.7	Schematische Darstellung der Dehydratisierung in einem Epoxidharz-Netzwerk bei thermischer Alterung	13
2.8	Schematische Darstellung der Degradation eines Epoxidharz-Netzwerks durch Sauerstoffradikale	13
2.9	Schematische Darstellung der Cope-Eliminierung mit Aufspaltung an Amingruppen durch Sauerstoffradikale	14
2.10	Vergleich von Bisphenol A-Diglycidylether und Phenolnovolak Glycidylether bzgl. der Anzahl von Phenol-Etherstrukturen	15
2.11	Spaltprodukte bei der thermischen und thermo-oxidativen Degradation von Epoxidharzen	15
2.12	Eigenschaftswert über den Logarithmus der Zeit (links) Arrheniusdiagramm der Zeit über die Temperatur zur Bestimmung des Temperaturindex (rechts)	17
2.13	Konzentrationsverläufe eines Edukts als Funktion der Reaktionsordnung	19
4.1	Darstellung der Wärmeschrankanlage (links) und gasdichten Behältern zur inerten Einlagerung (rechts)	27
4.2	Schema der Versuchsanlage zur Warmlagerung	28
4.3	Ausgangskomponenten der Vergussmasse	35
4.4	Probekörper aus Epoxidharz Vergussmasse	35
4.5	Ausgangskomponenten des Schichtpressstoffes	36
4.6	Probekörper des Epoxidharz Schichtpressstoff	36
4.7	Ausgangskomponenten der Formmasse	37
4.8	Probekörper der Epoxidharz Formmasse	37
4.9	ATR-IR Spektrum der ungealterten Epoxidharze	38

5.1	Verlust der Biegefestigkeit der Vergussmasse über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion erster Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Luftatmosphäre	42
5.2	Verlust der Biegefestigkeit der Vergussmasse über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion zweiter Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Stickstoffatmosphäre	43
5.3	Verlust der Biegefestigkeit der Formmasse über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion nullter Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Luftatmosphäre	44
5.4	Verlust der Biegefestigkeit der Formmasse über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion nullter Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Stickstoffatmosphäre	44
5.5	Verlust der Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion nullter Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Luftatmosphäre	45
5.6	Verlust der Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion erster Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Stickstoffatmosphäre	46
5.7	Kurvenschar der Extrapolationsgeraden der Biegefestigkeitsabnahme von Vergussmasse in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	48
5.8	Kurvenschar der Extrapolationsgeraden der Biegefestigkeitsabnahme der Formmasse in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	48
5.9	Kurvenschar der Extrapolationsgeraden der Biegefestigkeitsabnahme des Schichtpressstoffes in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	49
5.10	Temperaturindices für 8 000 h der Biegefestigkeit der Vergussmasse in Abhängigkeit der Einlagerungsatmosphäre für einen Grenzwertbereich von 30 bis 90 %	51
5.11	Temperaturindices für 8 000 h der Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes in Abhängigkeit der Einlagerungsatmosphäre für einen Grenzwertbereich von 30 bis 90 %	51
5.12	Temperaturindices für 8 000 h der Biegefestigkeit der Formmasse in Abhängigkeit der Einlagerungsatmosphäre für einen Grenzwertbereich von 10 bis 90 %	51
5.13	Auftragung des Biegefestigkeitsverlust bei 185 °C und 260 °C in Abhängigkeit der Einlagerungsatmosphäre (links) und die resultierenden Lebensdauergeraden bis 8 000 h (rechts)	52
5.14	Vergleich der Bruchflächen an im Wärmeschrank gealterter Vergussmasse in Luft bei 150 °C nach 72 h (a), 6 250 h (b), 792 h (c) und 5 660 h (e) sowie in Stickstoff bei 180 °C gelagert nach 1 250 h (d) und 6 250 h (f)	54
5.15	Oberflächendegradation der Formmasse bei 210 °C nach 1 200 h (links), 700 h (Mitte) und Ausgangszustand (rechts)	55
5.16	Bruchbereiche und Oberfläche des Schichtpressstoffes bei verschiedenen Alterungszuständen mit Delamination (a), Faserbrüchen (b und c) sowie Harzablösungen (d)	56
5.17	Härteänderung der Vergussmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	57
5.18	Härteänderung der Formmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	58
5.19	Härteänderung des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	58

5.20	Härte zu Biegefestigkeit der Vergussmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	60
5.21	Härte zu Biegefestigkeit der Formmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	60
5.22	Härte zu Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	60
5.23	Änderung des dielektrischen Verlustwinkels (links) und der Dielektrizitätszahl (rechts) der Formmasse bei Langzeitlagerung	63
5.24	Änderung des dielektrischen Verlustwinkels (links) und der Dielektrizitätszahl (rechts) der Vergussmasse bei Langzeitlagerung	63
5.25	Änderung des dielektrischen Verlustwinkels (links) und der Dielektrizitätszahl (rechts) des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung	63
5.26	Änderung des Durchgangswiderstands (links) und des Oberflächenwiderstands (rechts) der Formmasse bei Langzeitlagerung	66
5.27	Änderung des Durchgangswiderstands (links) und des Oberflächenwiderstands (rechts) der Vergussmasse bei Langzeitlagerung	66
5.28	Änderung des Durchgangswiderstands (links) und des Oberflächenwiderstands (rechts) des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung	66
5.29	Linearisierte Darstellung nullter Ordnung der Massenänderung der Formmasse bei Einlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	69
5.30	Darstellung der Masseänderung der Vergussmasse bei Einlagerung in Luftatmosphäre mittels einer Reaktion erster Ordnung (links) und Stickstoff nach zweiter Ordnung (rechts)	69
5.31	TGA-Messung in Luftatmosphäre von ungealterter Vergussmasse unter isothermen Bedingungen bei 170 °C, 190 °C und 210 °C	70
5.32	Linearisierte Darstellung der Masseänderung des Schichtpressstoffes bei Einlagerung in Luftatmosphäre mittels einer Reaktion nullter Ordnung (links) und Stickstoff nach erster Ordnung (rechts)	71
5.33	Vergleich von Masse zu Biegefestigkeit der Vergussmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	74
5.34	Vergleich von Masse zu Biegefestigkeit der Formmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	74
5.35	Vergleich von Masse zu Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)	74
5.36	Vergleich von Masse zum elektrischen Durchgangswiderstand der Vergussmasse bei Langzeitlagerung	75
5.37	Vergleich von Masse zum elektrischen Durchgangswiderstand des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung	76
5.38	Vergleich von Masse zum elektrischen Durchgangswiderstand der Formmasse bei Langzeitlagerung	76
6.1	TGA-Messung an ungealterter Vergussmasse bei 10 K/min in Luft (rot) und Argon (grün)	84
6.2	TGA-Messung an ungealtertem Schichtpressstoff bei 10 K/min in Luft (rot) und Argon (grün)	85

6.3	TGA-Messung an ungealterter Formmasse bei 10 K/min in Luft (rot) und Argon (grün)	86
6.4	Strukturformel eines Methoxy-Derivats aus der Zersetzung der Formmasse	86
6.5	TGA-Messung in Luft an Vergussmasse bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)	87
6.6	Konzentration von Zersetzungsprodukten der TGA-Messung an Vergussmasse bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)	88
6.7	TGA-Messung in Luft an Schichtpressstoff bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)	89
6.8	Konzentration von Zersetzungsprodukten der TGA-Messung an Schichtpressstoff bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)	89
6.9	TGA-Messung in Luft an Formmasse bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)	90
6.10	Konzentration von Zersetzungsprodukten der TGA-Messung an Formmasse bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)	90
6.11	Vergleichsspektren der Vergussmassenoberfläche an ungealterten Proben (oben) sowie nach 1 000 h bei 180 °C in Luft (Mitte) und 4 800 h bei 180 °C in Stickstoff (unten)	92
6.12	Strukturformel eines Carboxylat-Ions aus der oxidativen Zersetzung der Vergussmasse	92
6.13	Vergleichsspektren der Formmasse an ungealterten Proben (oben) sowie nach 5 600 h bei 185 °C in Luft (Mitte) und 195 °C in Stickstoff (unten)	93
6.14	TIC-Chromatogramm der Desorption bei 300 °C an ungealterter Vergussmasse (schwarz), in Stickstoff gealtert (rot) und Luft gealtert (blau)	94
6.15	Para-Isopropylphenol aus Desorption von stickstoffgealterter Vergussmasse	94
6.16	TIC-Chromatogramm der Pyrolyse bei 600 °C an ungealterter Vergussmasse (schwarz), in Stickstoff gealtert (rot) und Luft gealtert (blau)	95
6.17	TGA-Messung an ungealterter Vergussmasse bei 0,1 K/min in Luft (rot) und Stickstoff (grün)	96
6.18	TGA-Messung an ungealtertem Schichtpressstoff bei 0,1 K/min in Luft (rot) und Stickstoff (grün)	96
6.19	TGA-Messung an ungealterter Formmasse bei 0,1 K/min in Luft (rot) und Stickstoff (grün)	97
7.1	Angriffspunkte für thermische (grün) und thermo-oxidative (rot) Reaktionen der Vergussmasse	100
7.2	Alterungsreaktion zur Bildung von Nachvernetzungsstellen in der Vergussmasse . .	100
7.3	Angriffspunkte für thermische (grün) und thermo-oxidative (rot) Reaktionen des Schichtpressstoff	101
7.4	Angriffspunkte für thermische (grün) und thermo-oxidative (rot) Kettenspaltungen der Formmasse	102
A.1	Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Vergussmasse bei 10 K/min unter Argon	121

A.2	Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Vergussmasse bei 10 K/min unter Luft	122
A.3	Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Schichtpressstoff bei 10 K/min unter Luft	122
A.4	Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Schichtpressstoff bei 10 K/min unter Argon	123
A.5	Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Formmasse bei 10 K/min unter Luft	123
A.6	Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Formmasse bei 10 K/min unter Argon	124



Tabellenverzeichnis

2.1	Physikalische und chemische Faktoren der Alterung	11
4.1	Abbaumechanismen und deren Einfluss auf die Massenänderung	31
4.2	Einlagerungstemperaturen der Epoxidharze	32
5.1	Ausgangswerte der Biegefestigkeit	41
5.2	Reaktionsordnungen des Biegefestigkeitsverlusts der untersuchten Epoxidharze . . .	46
5.3	Wertebereich der Restbiegefestigkeit zur Erstellung der Lebensdauergeraden	47
5.4	Prozentuale Temperaturdifferenz der Halbzeitintervalle zwischen 90 % und 40 % Restbiegefestigkeit	49
5.5	Temperaturindex für 8 000 h der untersuchten Epoxidharze bei 50 % Restwert der Biegefestigkeit	52
5.6	Ausgangswerte der Kugeleindruckhärte	56
5.7	Ausgangswerte der dielektrischen Eigenschaften	62
5.8	Ausgangswerte der elektrischen Widerstandswerte	65
5.9	Ermittelter Füllstoffanteil der untersuchten Epoxidharze	68
5.10	Masseverlustgrenzwerte zur Bestimmung des Temperaturindex	72
5.11	Temperaturindex auf Basis des Masseverlusts für 8 000 h	72



Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

α	empirische Prüfkonstante mit dem Wert 0,21
ϵ'	Dielektrische Permittivität
ϵ''	Dielektrischer Verlust
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($8,854 \cdot 10^{-12} \frac{Vs}{Am}$)
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante in $\frac{Vs}{Am}$
ρ_D	spezifischer elektrischer Durchgangswiderstand in Ω
σ_f	maximale Biegespannung in $\frac{N}{mm^2}$
A	Fläche der Messelektrode in mm^2
A_0	Prä-exponentieller Faktor
b	Breite in mm
C	Stoffkonzentration
$C_A^{(i)}$	Ausgangskonzentration des i-ten Reaktionsteilnehmers zum Zeitpunkt $t = 0$
C^i	Reaktionsteilnehmer
C_t	Konzentration des Reaktionsproduktes
D	Dielektrische Verschiebung
E	Elektrische Feldstärke in $\frac{V}{m}$
E_a	Aktivierungsenergie
F	Kraft in N
H	Kugeleindruckhärte in N
h	Höhe in mm
k	Reaktionsgeschwindigkeit
L	Abstand der Auflager im Biegeversuch in mm
L	Lebensdauer
n	Anzahl der Reaktionsteilnehmer
P	Eigenschaftswert
P	Polarisation
P_A	Ausgangseigenschaft
P_R	Resteigenschaft
P_t	Eigenschaftswert zur Zeit t
R	Gaskonstante
R_D	elektrischer Durchgangswiderstand in Ω
s	Probekörperdicke in mm
T	Temperatur
t	Zeit
$\tan \delta$	dielektrischer Verlustfaktor
Abb.	Abbildung
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion
C	Kohlenstoff
ca.	circa
DIN	Deutsches Institut für Normung

DKI	Deutsches Kunststoffinstitut
DTG	Zeitableitung des TG-Signals
EN	Europäische Norm
EP	Epoxidharz
FTIR	Fourier-Transformation Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
Gl.	Gleichung
H	Wasserstoff
HIC	Halbzeitintervall in °C
IEC	Internationale elektrotechnische Kommission
IR	Infrarotspektroskopie
ISO	International Organization for Standardisation
Kap.	Kapitel
lg	Logarithmus zur Basis 10
ln	natürlicher Logarithmus
m/z	Massenzahl
MS	Massenspektroskopie
N	Stickstoff
R	organischer Molekülrest
RTI	relativer Temperaturindex in °C
Tab.	Tabelle
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TI	Temperaturindex in °C
UL	Underwriters Laboratories Inc.
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Die Isolation von elektrischen Komponenten und Baugruppen ist in der immer stärker sich ausprägenden Elektrifizierung und Digitalisierung der modernen Technik ein entscheidender Faktor, um die Funktionsfähigkeit und sichere Anwendung von stromführenden Bauteilen zu gewährleisten. Die Werkstoffe, die dabei zum Einsatz kommen, werden als Elektroisolierstoffe bezeichnet. Sie kommen in verschiedensten Anwendungsgebieten vor und sind in ihrer Ausprägung sehr verschieden. Durch die fortschreitend komplexere Technik steigen die Anforderungen an diese Materialien, da Bauräume schrumpfen und Einsatztemperaturen stetig steigen.

Der Anteil an hochtemperaturbeständigen Isolierstoffen nimmt aktuell kontinuierlich zu. Für zahlreiche Anwendungen sind Epoxidharze nach dem aktuellen Stand der Technik am besten für diesen Einsatz geeignet. Gegenüber Polyurethanen und ungesättigten Polyesterharzen bieten sie eine große Anzahl von Vorteilen, die für den Einsatz in diesem technischen Bereich notwendig sind. Hierzu zählen eine sehr hohe Wärmeformbeständigkeit, geringe Schwindungsneigung, gute Haftfestigkeit und eine hohe Beständigkeit gegenüber Chemikalien [1–3]. Als nachteilig ist der gegenüber anderen Reaktionsharzen hohe Preis der Ausgangsstoffe zu bewerten, so dass eine optimale Ausnutzung des Werkstoffs im Sinne eines wirtschaftlichen Einsatzes anzustreben ist.

Epoxidharze werden aufgrund ihrer Wertigkeit in anspruchsvollen Anwendungsfeldern eingesetzt. Als Vergussmasse für Elektroantriebe, Leiterplattenwerkstoffe oder auch Schutzumhüllung für Hochspannung führende Teile haben Epoxidharze insbesondere im Automobilbau mit der Zunahme an elektrischen und elektronischen Komponenten und der aktuell verstärkten Nachfrage nach Elektromobilität an Bedeutung gewonnen. Dort ist es notwendig, dass die Gebrauchseigenschaften für einen langzeitigen Einsatz gewährleistet werden können. Die Kenntnis des Langzeit- und Alterungsverhaltens ist daher für eine gezielte Auslegung eines Epoxidharzes unabdingbar. Aus dieser Notwendigkeit haben sich in den letzten Jahren Prüfverfahren entwickelt, die zur Abschätzung des Langzeitverhaltens dienen [1, 3–5]. Für die Beurteilung der thermischen Stabilität von Epoxidharzen sind nach dem aktuellen Stand der Technik zwei grundsätzliche Vorgehensweisen zu finden. Die thermische Langzeitbeständigkeit wird durch die Prüfung einer Eigenschaftsänderung über die Zeit in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt. Hierzu werden Probekörper durch Einlagerung in Wärmeschränken einer lastlosen Temperaturbeaufschlagung unterworfen. Durch die Erfassung der Änderung einer ausgewählten Werkstoffeigenschaft in regelmäßigen Abständen an den eingelagerten Probekörpern wird die fortschreitende Alterung des Materials bewertet und auf dieser Basis eine Extrapolation in den Anwendungstemperaturbereich vorgenommen [6, 7].

Diese in der Regel angewendeten Verfahren sind empirisch, die durch Erfahrungswerte korreliert werden. Die zu Grunde liegenden chemischen Mechanismen der Alterung werden dabei nicht betrachtet. Ebenso werden diese Verfahren in der Regel als relative Vergleichsmethoden zur Bewertung ähnlicher Materialien untereinander eingesetzt [8–10].

Die Betrachtung thermisch geprägter Degradationsmechanismen von Epoxidharzen erfolgte in der Vergangenheit durch die Beschreibung der Zersetzungsreaktionen von Kleinstproben, die durch analytische Messverfahren untersucht wurden. Die abgeleitete Reaktionskinetik ist für den Bereich der Kurzzeitdegradation nachgewiesen, so dass die charakteristischen Abbaureaktionen bei der Degradation von Epoxidharzen bekannt sind. Da Epoxidharze und auch ihre Härterkomponenten in verschiedenen chemischen Grundstrukturen vorkommen ist die Vielfalt an hieraus abzuleitenden Alterungsmechanismen im Gegensatz zu anderen Kunststoffarten sehr groß. Dies macht die Möglichkeiten einer allgemeingültigen Bewertung der thermischen Stabilität und die Zuordnung von chemischen Mechanismen schwierig. Zudem ist der Nachweis einer Übertragbarkeit der Mechanismen vom Kurzzeitbereich in den Langzeitbereich für Epoxidharze bis heute nicht nachgewiesen. Diese Gültigkeit dieses Zusammenhangs bildet jedoch die Grundlage für alle Extrapolationsmethoden zur Bestimmung der Langzeitbeständigkeit mit beschleunigten Prüfverfahren.

Es ergeben sich eine Reihe von ungeklärten Fragestellungen, die für das ganzheitliche Verständnis dieser technisch wichtigen Werkstoffgruppe relevant sind. Eine vermeintlich hohe thermische Kurzzeitstabilität wird aktuell mit einer hohen thermischen Langzeitbeständigkeit gleichgesetzt. Die Anwendung der Extrapolationsverfahren basiert auf der Annahme, dass die Nachweise, die für andere Polymerarten geführt wurden auf Epoxidharze übertragbar sind. Hiermit verknüpft ist die Frage, ob empirische Prüfverfahren, die auf der linearen Arrheniusbeziehung beruhen, zu einer realistischen Abschätzung des Langzeitverhaltens führen können.

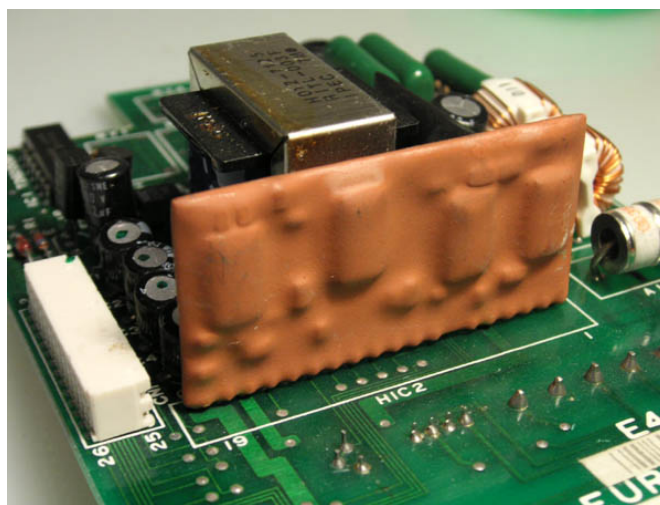


Abbildung 1.1.: Leiterplatte mit Vergussmasse als Schutzhülle [11]

Ein besonderer Aspekt in diesem Zusammenhang bildet die Anfälligkeit der unterschiedlichen Epoxidharze durch oxidativen Angriff. Die empirischen Prüfmethoden basieren auf der Einlagerung in Umluftwärmeschränken und nehmen keine Differenzierung von thermischen und thermo-oxidativen Abbauprozessen vor. Die Oxidationsneigung von Epoxidharzen spielt jedoch für vielfältige Anwendungen eine Rolle. Für den Fall von umschlossenen Baugruppen, die keinem Sauerstoffangriff ausgesetzt sind, ergibt sich ein verändertes Degradations- und Langzeitverhalten (Abb. 1.1). Vergossene Leiterplatten erfahren keine oxidative Alterung. Die thermische Belastung hingegen steigt durch die schlechtere Wärmeabfuhr [11].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die bestehenden Prüfverfahren um den Aspekt der differenzierten Betrachtung von thermischen und thermo-oxidativen Langzeitmechanismen erweitert, um das bislang ungenutzte Werkstoffpotential bei Nutzung in inerter Umgebung zu ergründen. Hierzu werden beide Vorgehensweisen der aktuell bekannten Verfahren aufgegriffen.

Die Methodik der Kennwertbestimmung im Langzeitversuch wird auf die Trennbarkeit der verschiedenen Alterungsprozesse hin untersucht. Zusätzlich wird das aktuell bekannte Wissen über die chemischen Degradationsmechanismen den aus den Langzeitversuchen beobachteten Eigenschaftsänderungen gegenübergestellt, um eine Verbindung zwischen strukturellen Änderungen des Netzwerks und den damit verknüpften Werkstoffeigenschaften zu generieren.

Der aktuelle Stand der Technik bezüglich der in der Praxis verwendeten Prüfverfahren und der aus der chemischen Analytik bekannten Degradationsprozesse von Epoxidharzen dient als Basis für die durchgeführte Untersuchung.



2 Stand der Technik

Die Isolierstoffe der Elektrotechnik spielen in allen Geräten, Maschinen und sonstigen Einrichtungen, in denen die Stromleitung Grundlage des technischen Systems ist, eine bedeutende Rolle. Kein elektrisches Gerät ist in der Lage ohne Isolation zu funktionieren, da nur auf diese Weise der Stromfluss zielgerichtet erfolgen kann. Fehlende oder ungenügende Isolierung kann zu elektrischen Kurzschlüssen und Entladungen sowie unkontrolliertem Aufheizen und Entzünden führen und nicht nur die Funktionsfähigkeit des Geräts beeinträchtigen, sondern zusätzlich zu einer Gefahr für Lebewesen und organisches Material werden. Die daraus resultierende Wichtigkeit eines Elektroisolierstoffes wird vielfach unterschätzt, beinhaltet allerdings eine hohe technische Leistungsfähigkeit und einen großen technischen Nutzen.

Im Folgenden werden die Anforderungen an Elektroisolierstoffe beschrieben und die verschiedenen technischen Ausprägungen aufgezeigt. Die Einordnung der in dieser Untersuchung betrachteten Epoxidharze erfolgt darauf aufbauend. Zudem wird auf die werkstofflichen und chemischen Eigenschaften vertiefend eingegangen. Dies dient zum Verständnis der potentiellen Belastungen in der Anwendung und den darauf resultierenden Alterungserscheinungen an diesen Stoffen.

2.1 Einteilung der Elektroisolierstoffe

Grundsätzlich ist ein Werkstoff als Isolierstoff anwendbar, wenn er folgende Voraussetzungen erfüllt [12–14]:

- Hoher Isolationswiderstand im Inneren und an der Oberfläche des Werkstoffs
- Hohe elektrische Durchschlagfestigkeit
- Niedrige Dielektrizitätskonstante und niedrige dielektrische Verluste
- Mechanische Festigkeit
- Chemische Beständigkeit
- Geringe bzw. keine Wasseraufnahme
- Geringe Brennbarkeit und gute Wärmebeständigkeit

Der Bedarf nach einem Isolierstoff ist so alt, wie die elektrotechnischen Anwendungen selbst. Ebenso ist die Vielfalt an potenziell zur Isolierung eingesetzten Stoffen sehr groß und erstreckt sich von einfachsten Hilfsmitteln wie Holz oder Papier bis zu hochtechnischen Funktionswerkstoffen. Ihre Einsatzmöglichkeiten hängen von ihrer grundlegenden atomaren Struktur als auch von ihrem daraus resultierenden Aggregatzustand ab.

Aufgrund der Fülle an Isolierstoffen ist es schwierig diese allgemeingültig zu bewerten, weswegen eine Unterteilung in die grundlegenden Merkmale notwendig ist. Hier wird zunächst

unterschieden zwischen anorganischen und organischen Isolierstoffen, sowie zwischen Naturstoffen und künstlich hergestellten Stoffen. Zusammengefasst lassen sich Isolierstoffe nach dem Schema in Abb. 2.1 aufteilen.

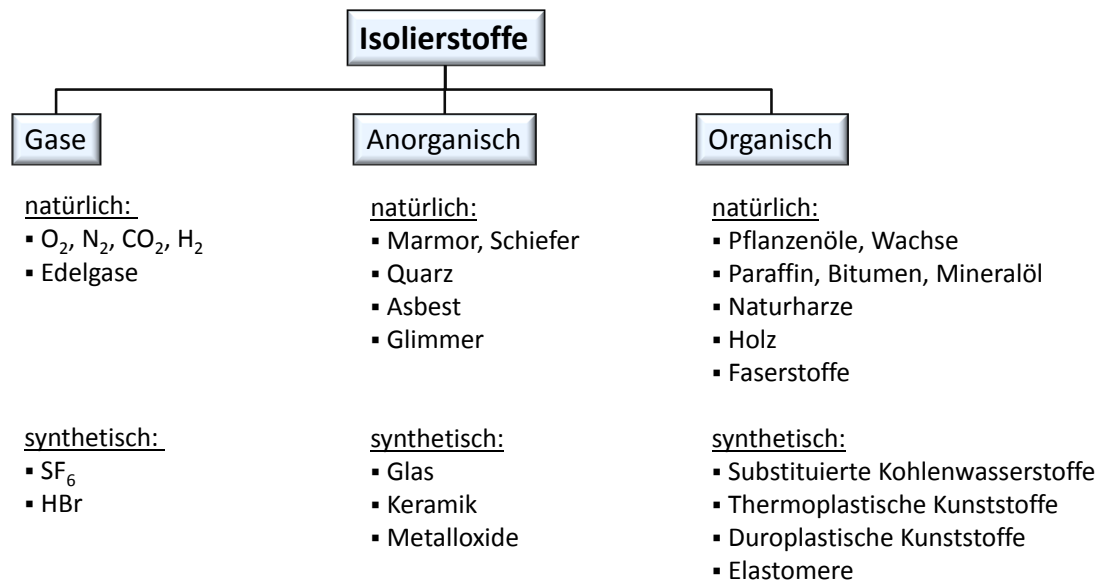


Abbildung 2.1.: Einteilung der Isolierstoffe [4, 12]

Selbst sehr einfach wirkende Naturstoffe können für die Isolation von elektrischen Geräten eingesetzt werden. Die Entwicklung hat in diesem Zusammenhang zwar viele einfach wirkende Materialien durch technisch erweiterte Stoffe ergänzt, doch finden auch diese traditionellen Stoffe nach wie vor eine breite Anwendung. Ein Grund hierfür ist die gute Verfügbarkeit sowie der günstige Preis [4, 12].

Diese Vielfalt von Isolierstoffen ist in der hohen Anzahl von verschiedenen Anwendungsfällen begründet. Dies reicht von Gegenständen der Hausinstallation wie Kabelisolationen, Lichtschaltern, Abdeckungen und Gehäusen aller Art über jegliche Arten der Umbauungen und Trennungen von Komponenten in Elektromotoren, Generatoren und Transformatoren für den Automobil- und Energiesektore bis hin zu Substratwerkstoffen der Leiterplattenindustrie und Mikroelektronik (Abb. 2.2).

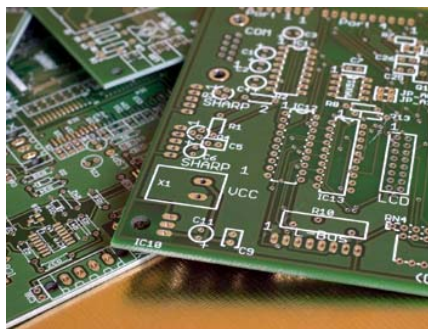
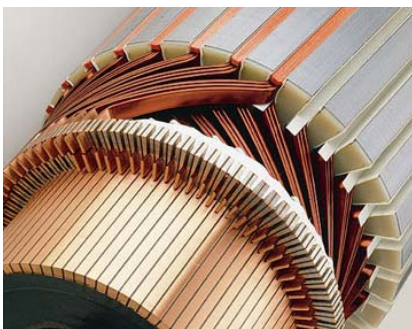


Abbildung 2.2.: Beispiele für Anwendungen von Elektroisolierstoffen im Automobil: Getränkte Spulenwicklungen in Elektromotoren (links), Lötstopplacke und Leiterplatten-substrate (Mitte), Spulengehäuse für Automobilsensorik (rechts)

Hier zählt neben guten Isolationseigenschaften auch die Langzeitbeständigkeit gegen erhöhte Temperatur, Strahlung und Witterungseinflüsse zum Anforderungsprofil für einen geeigneten Isolierstoff. Die mögliche Auswahl an potenziell verwendbaren Werkstoffen reduziert sich hierdurch deutlich, da einerseits die meisten rein organischen Naturstoffe diesen Einsatzbedingungen langfristig nicht standhalten können und andererseits viele anorganische, insbesondere mineralische Isolierstoffe in Bezug auf Formgestaltungsmöglichkeiten nur eingeschränkt nutzbar sind. Daher sind heute polymere Werkstoffe, auch aufgrund ihrer anwendungsspezifischen Variationsmöglichkeiten, am weitesten verbreitet [1, 2, 4, 12, 13, 15–18].

Im Gegensatz zur allgemein hohen Verbreitung von Thermoplasten kommen im Bereich der Elektrotechnik vielfach duroplastische Werkstoffe zum Einsatz. Dies ist in erster Linie auf die sehr gute Wärmeformbeständigkeit dieser Materialien zurückzuführen, die für Isolierstoffanwendungen eine bedeutende Rolle spielen. Hinzu kommt, dass in der technischen Entwicklung der Kunststoffe die duroplastischen Reaktionsharze zuerst zur Verfügung standen und sich dadurch bereits frühzeitig geeignete Einsatzmöglichkeiten ergaben, die sich bis zum heutigen Tage bewähren [2, 17, 18].

Die Kombination aus hoher Härte und Formbeständigkeit bei hohen Temperaturen mit der guten Möglichkeit zur Einbringung von unterstützenden Füllstoffen ist aus wirtschaftlicher Sicht mit einem duroplastischen Harz am einfachsten zu erfüllen. Dementsprechend wird die Verbreitung von Duroplasten in der elektrischen Isoliertechnik auch in Zukunft den überwiegenden Marktanteil ausmachen.

Unter Berücksichtigung immer neuer Anwendungsgebiete und einer höheren Leistungsfähigkeit für elektrische Komponenten erhöhen sich gleichzeitig die Anforderungen an die dafür notwendigen Isolierstoffe. Neben höheren Einsatztemperaturen steigt auch die Anforderung an längere Einsatzdauern. Daher ist es aus wirtschaftlicher Sicht notwendig, das Potenzial der verwendeten Materialien voll auszuschöpfen. Insbesondere bei Anwendungen in der Automobiltechnik, bei denen eine Verkleinerung von Bauräumen oftmals im Vordergrund steht, sind diese Aspekte relevant.

Der Werkstoffgruppe der Epoxidharze kommt hierbei eine besondere Bedeutung zu, da diese Werkstoffe aufgrund ihrer vielfältigen Anwendbarkeit in nahezu allen Isolierstoffanwendungen zu finden sind. Für Hochtemperaturanwendungen der Isoliertechnik sind sie aufgrund ihrer guten thermischen Beständigkeit nach dem aktuellen Stand der Technik bei einem Großteil von Anwendungsfällen unverzichtbar. Was die Gruppe der Epoxidharze auszeichnet und woher die resultierenden Eigenschaften herrühren wird im folgenden Kapitel beschrieben.

2.2 Epoxidharze als Elektroisolierstoff

Epoxidharze zählen zu den duroplastischen Kunststoffen und gelten in diesem Bereich als äußerst hochwertige Werkstoffe, die für Hochleistungsanwendungen geeignet sind.

Ihren Ursprung haben Epoxidharze in den 1920er Jahren durch die Synthetisierung von Ethylenoxiden und fanden ab dem Jahr 1934 erstmals als Grundstoff für Lacke Verwendung [19, 20]. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde in den folgenden Jahren versucht, in umfangreichem Maße Harze auf dieser Basis zu entwickeln [21, 22]. Ab den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts wurden Epoxidharzlacke vermehrt für die Isolation von Wicklungen für Elektromotoren, Transformatoren und Generatoren genutzt und als Formstoff für tragende Elemente mit isolierenden Eigenschaften bei gleichzeitig komplexen Bauteilgeometrien eingesetzt. Sie finden Anwendung als Vergussmasse, Nutverschlusskeile, Elektrodenhalterungen, Wärmeschutzplatten,

Spulenträger, Gehäusematerial oder in anderer Form als Lötstopp- und Schutzlack für Anwendungen in der Leiterplattenindustrie [13].

Anders als bei vielen anderen Werkstoffen ist die mögliche Variantenvielfalt der erzeugbaren Epoxidharze sehr groß. Somit sind diese als eine eigenständige und umfangreiche Werkstoffklasse zu betrachten. Die Kenntnisse und Forschungsaktivitäten in diesem Bereich sind zwar zahlreich, die real ablaufenden Vernetzungs- und Degradationsprozesse können jedoch bis heute nicht vollständig beschrieben werden. Untersuchungen zum Aufbau und Vernetzungsverhalten sind seit den 1970er Jahren bis heute mit großen Aufwand durchgeführt worden, sowie deren Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften der resultierenden Netzwerke. Bis heute ist jedoch keine Beschreibung der realen Langzeiteigenschaften ausreichend dokumentiert. Zudem fehlt in der Betrachtung der Degradationsprozesse der Abgleich zwischen den langfristig und kurzzeitig wirkenden Abbaumechanismen [1–3, 18, 23, 24].

2.3 Chemischer Aufbau von Epoxidharzen

Epoxidharze zeichnen sich durch ihre engmaschig, räumlich vernetzte Polymerstruktur aus, die aus multifunktionellen Monomeren gebildet wird. Dies führt zu mechanisch und thermisch hochbelastbaren Strukturen, die zudem größtenteils unempfindlich gegen chemische Lösungsmittel sind [1, 25].

Als Epoxidharz wird die Gruppe der duroplastischen Kunststoffe bezeichnet, deren Ausgangsmomere über mindestens eine Oxiran- bzw. namensgebende Epoxidgruppe verfügen (Abb. 2.3). Diese ist das reaktive Element der Molekülkette, das in Kombination mit unterschiedlichen Härtern zur vernetzten Struktur des Harzes führt [1–3, 18, 25]. Der Dreiering mit dem eingelagerten Sauerstoffatom steht unter einer hohen Spannung und ist leicht aufzuspalten, um als Verknüpfungspunkt zu anderen funktionellen Gruppen zu fungieren.

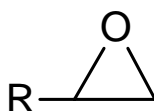


Abbildung 2.3.: Struktur der namensgebenden Epoxid- bzw. Oxirangruppe an einem allgemein formulierten organischen Molekül (R)

Epoxidharze vernetzen durch Polyaddition zu festen Formstoffen in einem räumlich strukturierten Netzwerk. In der Technik wird eine große Auswahl unterschiedlich strukturierter Epoxidharze und Härter eingesetzt, um die Werkstoffeigenschaften gezielt einzustellen. Gängige Systeme bestehen aus Epoxidharzen auf Basis von Bisphenol A, Phenolnovolak sowie aliphatisch und cycloaliphatisch aufgebauten Harzen. Die entsprechende Umsetzung zu einem Oligomer mit reaktiver Oxirangruppe geschieht meist durch eine Polykondensation mit Epichlorhydrin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Der aus dieser Reaktion entstehende Glycidylether bildet das eigentliche Epoxidharz [1–3, 26].

Als Reaktionspartner der Epoxidharze werden unterschiedliche Härter wie z. B. Säureanhydride, Amine oder phenolhaltige Verbindungen verwendet. Physikalische Eigenschaften wie die Glasübergangstemperatur, Temperaturstabilität oder mechanische Eigenschaften können in einem weiten Spektrum variiert werden. Grundsätzlich besitzen anhydridvernetzte Epoxidharze eine hohe Vernetzungsdichte. Die resultierenden Esterstrukturen und Carbonylgruppen sind äu-

ßerst resistent gegen oxidativen Angriff, jedoch anfällig gegen Hydrolyse [27]. Amingehärtete Harze weisen hingegen eine geringe Vernetzungsdichte auf. Die resultierende Struktur besitzt eine erhöhte Beweglichkeit und bietet sich für Anwendungen an, in denen ein gewisses Maß an Dämpfung und Verformungsfähigkeit gepaart mit guten chemischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften gefragt ist [1, 2, 18, 25, 27, 28].

Im Rahmen dieser Arbeit werden Epoxidharze untersucht, die durch Amine vernetzt werden. Die schematische Additionsreaktion einer Epoxidgruppe mit einem Amin ist in Abb. 2.4 dargestellt. Sie zeigt die Öffnung des reaktionsfreudigen Epoxidrings und die Vernetzung beider Strukturen unter Bildung einer Hydroxylgruppe mittels einer Umlagerung von Wasserstoff aus der Amingruppe [2, 25, 29–31].

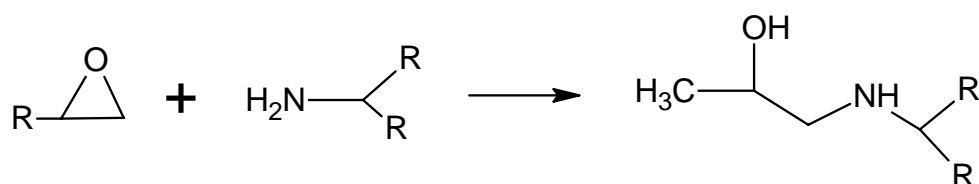


Abbildung 2.4.: Schematische Additionsreaktion einer Epoxidgruppe mit einem Amin durch Umlagerung von Wasserstoff

Alternativ kann das eingesetzte Amin auch als ein Katalysator für eine anionische Polymerisation dienen, bei der die Harzkomponenten direkt miteinander zu einem Netzwerk polymerisieren. Die entstehende Struktur ist schematisch in Abb. 2.5 für ein Harz auf Bisphenolbasis dargestellt.

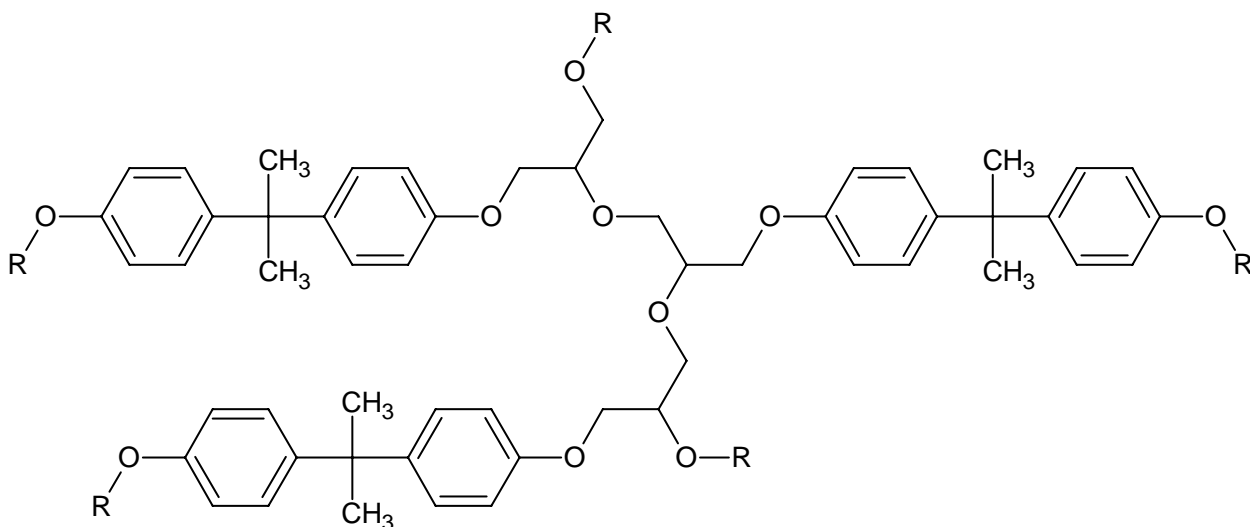


Abbildung 2.5.: Selbstpolymerisation eines Epoxidharzes mit Hilfe eines Katalysators

Hier entstehen aus den Vernetzungsstellen Etherbrücken und die entstehende Netzwerkstruktur enthält einen hohen Anteil an aliphatischen Segmenten. Die vielfältigen Variationen, die sich aus den Möglichkeiten der Epoxidharzchemie ergeben, sowie die theoretisch vorkommenden Verknüpfungsreaktionen bei der Vernetzung von Harz und Härter sind in der Literatur ausführlich beschrieben [2, 3, 29–31].

Im Rahmen dieser Arbeit steht das Alterungs- und Degradationsverhalten von Epoxidharzen im Vordergrund, die als Elektroisolierstoff eingesetzt werden. Daher wird im Folgenden auf die

bekannten Mechanismen von polymerer Alterung im Allgemeinen und die für amingehärtete Epoxidharze bekannten Mechanismen im Besonderen näher eingegangen.

2.4 Alterungsmechanismen von Epoxidharzen

Polymere Werkstoffe besitzen ein ausgezeichnetes Verhalten gegenüber Chemikalien, Strahlung und mechanischen Belastungen. Durch den gezielten strukturellen Aufbau unter Anwendung der verschiedenen Polyreaktionen bzw. eine geeignete Substitution von Additiven und Füllstoffen lassen sich diese Eigenschaften in einem weiten Feld variieren. Dennoch weisen alle Polymermaterialien mit der Zeit Alterungserscheinungen auf, die im Produktlebenszyklus beachtet werden müssen.

Zur Erfassung des Alterungsverhaltens von Kunststoffen müssen alle im Laufe der Zeit ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse in Betracht gezogen werden. DIN 50035 beschreibt die Alterung als die Gesamtheit aller ablaufenden Prozesse, die in jeglicher Art und Weise, ob verbessernd oder verschlechternd, Einfluss auf die Eigenschaften des Werkstoffes nehmen [7, 32]. Für Langzeitbeschreibungen sind die irreversiblen Alterungsprozesse maßgeblich, da die Veränderungen der makroskopischen Eigenschaften des Werkstoffs durch sie zu begründen sind [1].

Um zu verstehen, welche Abbaumechanismen bei der Degradation von Epoxidharzen zu erwarten sind, werden diese im Folgenden beschrieben. Welche dieser Mechanismen für die Bewertung der thermischen Langzeitstabilität von Belang sind, kann nach dem aktuellen Stand der Forschung nicht ausgesagt werden. Daher werden alle potenziellen Abbaumechanismen aufgegriffen und auf dieser Basis an den untersuchten Epoxidharzen bestimmt.

2.4.1 Ursachen der Alterung von Polymeren

Der Alterungsprozess von Kunststoffen kann verschiedene Ursachen besitzen und wird im folgenden Abschnitt durch zwei grundlegende Unterscheidungen der Einflussfaktoren erläutert. Die Einflüsse der Alterung können durch innere und äußere Faktoren beschrieben werden. Innere Faktoren können als instabile thermodynamische Zustände charakterisiert werden. Zu den äußeren Faktoren der Alterung werden alle Einflüsse gezählt, die nicht durch das Material selbst beeinflusst werden können. Sie beruhen auf den physikalischen und chemischen Wirkmechanismen, die durch die Umgebung auf das Material einwirken. Neben den bereits erwähnten Faktoren Temperatur, Chemikalien und Strahlung haben auch der Anteil an Luftsauerstoff und die Luftfeuchtigkeit einen entscheidenden Einfluss [1, 7].

Die zweite grundlegende Unterteilung der Faktoren erschließt sich über die Aufteilung in physikalische und chemische Alterungsvorgänge. Während chemische Alterungsvorgänge durch die Umwandlung der morphologischen Eigenschaften des Materials gekennzeichnet sind, lassen sich bei physikalischen Alterungsvorgängen verstärkt geometrische Umwandlungsprozesse feststellen. Dies ist bei chemischen Alterungsvorgängen nicht möglich. Man bezeichnet sie daher als irreversible Alterungsprozesse. In Tab. 2.1 sind die wichtigsten physikalischen und chemischen Alterungsprozesse in diesem Zusammenhang aufgezeigt.

Eine klare Trennung von diesen aufgelisteten Faktoren kann in der Realität nicht vorgenommen werden. Ebenso schwierig ist es, die stattfindenden Alterungsprozesse genau zuzuordnen, da meist eine Reihe von chemischen und physikalischen Prozessen gleichzeitig ablaufen, sich überlagern und auch gegenseitig beeinflussen können [1, 7].

Tabelle 2.1.: Physikalische und chemische Faktoren der Alterung von Kunststoffen [1, 7]

Chemische Alterungsvorgänge	Physikalische Alterungsvorgänge
<ul style="list-style-type: none"> - Änderung des molekularen Aufbaus <ul style="list-style-type: none"> Molmassenabbau Molmassenumverteilung Verzweigung und Vernetzung - Bildung funktioneller Gruppen - Abspaltung niedermolekularer Gruppen <ul style="list-style-type: none"> Depolymerisation Seitengruppenabspaltung - Korrosion - Nachpolykondensation - Nachpolymerisation - Autooxidation 	<ul style="list-style-type: none"> - Thermodynamisch instabile Zustände <ul style="list-style-type: none"> Eigenspannungen Orientierung unvollkommene Kristallstruktur - Relaxation, Spannungsabbau - Nachkristallisation - Entmischung - Weichmacherverlust - Weichmacherwanderung - Weichmachereextraktion - Agglomeration

Die meisten der physikalischen Alterungsvorgänge können bei vernetzenden Kunststoffen allerdings nicht oder nur in geringem Maß beobachtet werden. Bei Betrachtung von Abbauprozessen über längere Zeiträume dominieren daher chemische Mechanismen [33].

Bei Kunststoffen, die als Isolierstoff in elektrischen Anwendungen eingesetzt werden ist zudem der thermische Einfluss auf die Alterung in der Regel maßgebend. Durch immer kleiner werdende Bauräume, beispielsweise in Automobilanwendungen, und der daraus einhergehenden geringen Abfuhrmöglichkeit der Wärme ist dieser Faktor auch gegenüber der rein elektrischen Belastung dominant. Somit ist die Beschreibung der Alterungsvorgänge, die unter dem Einfluss von erhöhten Temperaturen ablaufen für die Bewertung des Langzeitverhaltens unverzichtbar. Nachweislich laufen bei thermischer Beanspruchung verschiedene Mechanismen im Isolierstoff ab:

- Pyrolyse,
- Oxidation,
- Diffusion und Adsorption,
- Kettenbrüche,
- Ausgasung von Monomeren und niedermolekularen Bestandteilen.

Im Rahmen dieser Untersuchung stehen die Pyrolyse und die Oxidation als die dominantesten Degradationsmechanismen bei der Langzeitbeschreibung im Vordergrund. Diffusion und Adsorption beeinflussen die Geschwindigkeit dieser grundlegenden Reaktionen und sind demzufolge Unterfaktoren. Kettenbrüche und Ausgasungen sind lediglich Resultate der beiden Grundmechanismen.

Pyrolyse beschreibt die thermo-chemische Spaltung von organischen Verbindungen, die bei hohen Temperaturen durch Bindungsbrüche große Moleküle in kleinere aufspaltet. Im Gegensatz zur Vergasung oder Verbrennung geschieht dies ohne die Zufuhr von Sauerstoff. Die reine Pyrolyse benötigt eine große Menge an Energie, damit es zum thermischen Zerfall und somit der Aufspaltung der Primärbindungen in der Polymerkette kommt. Die Mechanismen treten auf in

Form von Seitenkettenreaktionen, Bindungsbrüchen der Hauptkette und Rekombinationen der durch Bindungsbrüche gebildeten Radikale [7, 34].

Die Definition der Oxidation bezeichnet die Reaktion eines Stoffes mit Sauerstoff. Die Anlagerung von Sauerstoff wird ermöglicht, sobald in der Polymerkette durch eine Radikalbildung freie Bindungselektronen zur Verfügung stehen. Dies führt zu einem Autooxidationskreislauf, der sich mit zunehmender Zeit beschleunigt und den Zerfall des Werkstoffs durch Abspaltung von Oxidationsprodukten verursacht. Die Oxidation ist einer der dominantesten Alterungsfaktoren für einen polymeren Werkstoff und wird durch den Einfluss von Wärme zusätzlich beschleunigt. Die Anfälligkeit eines Isolierstoffs für oxidative Angriffe ist von der molekularen Struktur und den Diffusionseigenschaften abhängig [7, 31, 35–37].

2.4.2 Thermischer und thermo-oxidativer Abbau von Epoxidharzen

Sichtbare Alterungserscheinungen zeigen sich bei Epoxidharzen ab ungefähr 100 °C. Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analyse zeigen ein von der Umgebungsatmosphäre abhängiges Degradationsverhalten [38, 39]. Für amingehärtete Bisphenolharze ergeben sich bei dynamischen Messungen Masseverluste über die Zeit, die der in Abb. 2.6 gezeigten Auftragung gleichen.

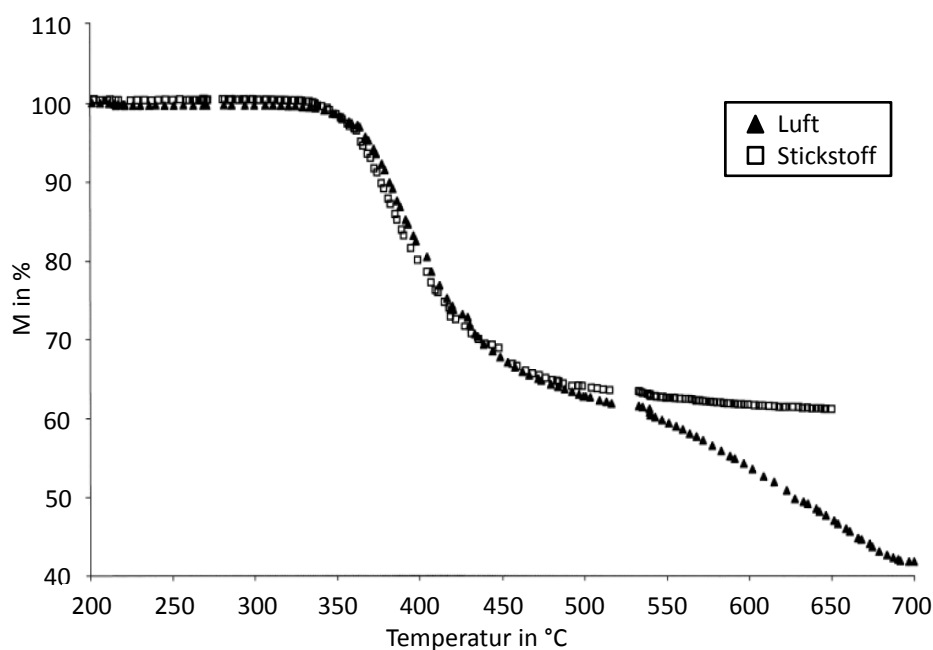


Abbildung 2.6.: Zersetzungsverhalten von Epoxidharz in Luft und Stickstoff bei dynamischer TGA-Messung [38]

Eine Differenz zwischen oxidativen und nicht oxidativen Verhalten ist zu erkennen. Die erste Stufe der Zersetzung erscheint als rein thermischer Abbau während für eine komplette Zersetzung die Anwesenheit von Sauerstoff notwendig ist. Dies zeigt, dass das Degradationsverhalten von Epoxidharzen eine deutlich ausgeprägte atmosphärenabhängige Komponente zu besitzen scheint.

Die möglichen Abbaumechanismen sowie die resultierenden Spaltprodukte bei der Degradation von Epoxidharzen sind in der Vergangenheit in einer Vielzahl von Untersuchungen analysiert worden. Selbst bei bekannter Struktur des Netzwerks können mehrere Mechanismen ablaufen.

In welchem Verhältnis diese zueinander stehen ist ungeklärt, so dass die durchgeführten Untersuchungen alle auftretenden Abbauvarianten als möglich bewerten [40–51]. Hinzu kommt, dass der Einfluss dieser Alterungsmechanismen und deren Wechselwirkung als Faktor zur Bewertung der thermischen Langzeitbeständigkeit nicht ausreichend bekannt sind. Erkenntnisse aus diesen Bereich resultieren in der Literatur überwiegend aus Kurzzeituntersuchungen. Der Übertrag auf das Langzeitverhalten ist daher in dieser Arbeit von besonderem Interesse.

Die bekanntesten beschriebenen Degradationsmechanismen von Epoxidharzen, die mit einiger Sicherheit vorliegen, sind nachfolgend dargestellt.

Dehydratisierung

Bei der Dehydratisierung spalten sich eine Hydroxylgruppe und ein benachbartes Proton ab und entweichen als Wasser aus der Struktur. Dabei entsteht in der Kette eine Kohlenstoffdoppelbindung. Dadurch wird die kooperative Beweglichkeit im Epoxidsystem reduziert. Die Wasserabspaltung wird in Abb. 2.7 dargestellt. Dieser Mechanismus ist thermisch bedingt und läuft ohne Einfluss von Sauerstoff aus der Umgebung ab.

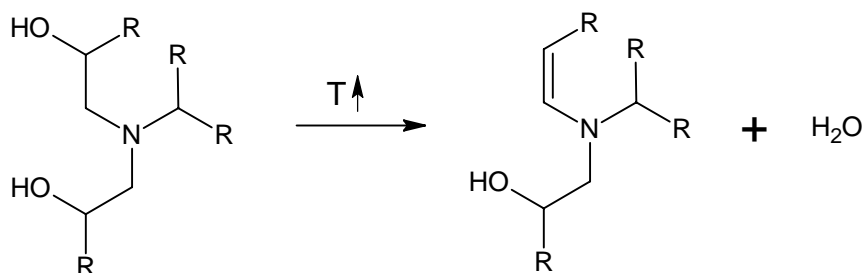


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Dehydratisierung in einem Epoxidharz-Netzwerk bei thermischer Alterung

Degradation durch Sauerstoff

Die Degradation durch Sauerstoffradikale wird bei Epoxidharzen ab etwa 100 °C beobachtet. Die Sauerstoffradikale greifen bevorzugt am direkt benachbarten Kohlenstoffatom zum Stickstoff an. Eine ablaufende Radialkettenreaktion läuft mehrstufig ab und benötigt eine Initiierungsreaktion, die eine Kettenverzweigung bewirkt. Nach mehreren Umlagerungen kommt es zur Spaltung der Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom und es entsteht eine Carbonylgruppe [43].

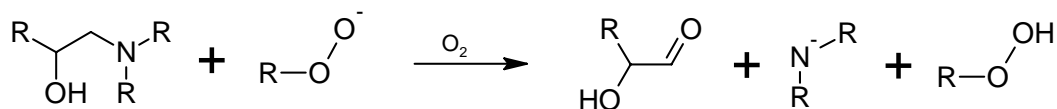


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der Degradation eines Epoxidharz-Netzwerks durch Sauerstoffradikale nach [43]

Die Anfangs- und Endprodukte sind in Abb. 2.8 ohne die einzelnen Zwischenstufen schematisch dargestellt. Allgemein entstehen freie Radikale durch thermische Energie, Strahlung, mechanische Belastung während der Verarbeitung oder den Einfluss von Metallionen. Geringere Anteile

von sauerstoffhaltigen Komponenten können die Radikalbildung ebenfalls initiieren. Die Radikalkonzentration steigt mit der Temperatur an [7, 40].

Etherspaltung

Etherbindungen zwischen Alkylbindungen (C-O-C) können im Allgemeinen durch Sauerstoffangriff nicht gespalten werden. Allerdings sind sie aufgrund ihrer relativ geringen Bindungsenergie gegenüber anderen Bindungen durch Zufuhr von thermischer Energie spaltbar [52]. Bei Betrachtung der thermischen Degradation gelten diese Gruppen als anfällig.

Kettenspaltung an Amingruppen

Bei amingehärteten Epoxidharzen kann sich molekularer Sauerstoff am freien Elektronenpaar eines tertiärenamins anlagern [31]. Dadurch entstehendes Aminoxid ist instabil und zerfällt zu einem Hydroxylamin und einem endständigen Alken (Abb. 2.9). Diese sogenannte Cope-Eliminierung erfolgt im vollen Umfang bei Temperaturen zwischen 110-150 °C [41].

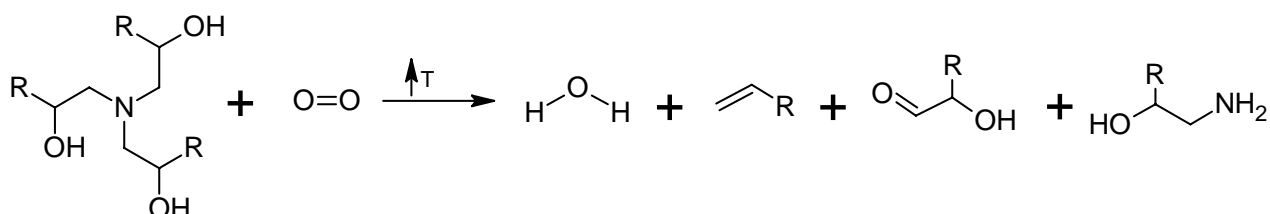


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der Cope-Eliminierung mit Aufspaltung an Amingruppen durch Sauerstoffradikale nach [41]

Der thermo-oxidative Mechanismus spaltet das Epoxidnetzwerk und das Hydroxylamin wandelt sich unter Wasserabspaltung in eine Imingruppe um. Ohne Wasser zerfallen die Imingruppen zu primären Aminen und Carbonylgruppen [31].

Einfluss von Phenol-Ether-Strukturen

Entstehende Spaltprodukte resultieren primär aus den strukturellen Schwachstellen innerhalb des Netzwerks von Epoxidharzen auf Basis von Bisphenol. Dies sind insbesondere die Phenol-Etherstrukturen und sekundären Hydroxylgruppen, die aus den Additionsreaktionen am Epoxidring entstehen. Eine bessere thermische Beständigkeit besitzen Epoxidharze, bei denen die Anzahl dieser Strukturen niedrig ist. Beispielsweise weisen Bisphenol F Harze und Novolake eine bessere Beständigkeit auf, als Bisphenol A-Diglycidylether (Abb. 2.10) [39, 42].

Trotz der Kenntnis über die potentiellen Schwachstellen in der Netzwerkstruktur ist der daraus resultierende Zersetzungsmechanismus nicht eindeutig zu beschreiben bzw. in seinem Ablauf stark von zusätzlichen Faktoren abhängig.

Spaltprodukte und Atmosphärenabhängigkeit

Infolge der auftretenden Kettenspaltungen bei der Degradation von Epoxidharz bilden sich Phenolkörper, wie Phenol, Kresol, C_2H_5 -Phenol und Isopropylphenol, andererseits können eben-

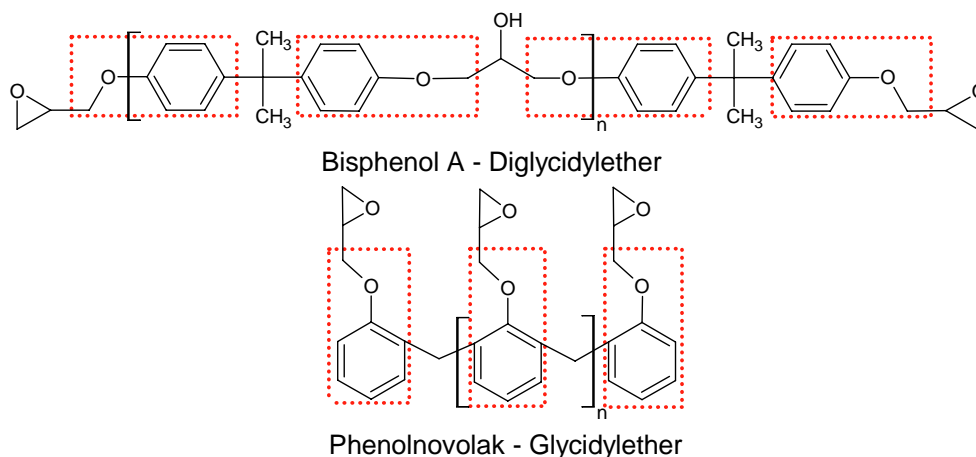


Abbildung 2.10.: Vergleich von Bisphenol A-Diglycidylether und Phenolnovolak Glycidylether bzgl. der Anzahl von Phenol-Etherstrukturen

so Cyclisierungsreaktionen stattfinden, bei denen Benzopyran-Strukturen entstehen. Zusätzlich entstehen Spaltprodukte wie Kohlenstoffmonoxid, Methan, Formaldehyd und Acetaldehyd. Bei hohen Temperaturen entsteht während des Abbaus Wasser und Kohlendioxid durch mehrstufige Reaktionsschritte [44, 45, 53–55]. Eine Übersicht dieser Spaltprodukte ist in Abb. 2.11 aufgezeigt.

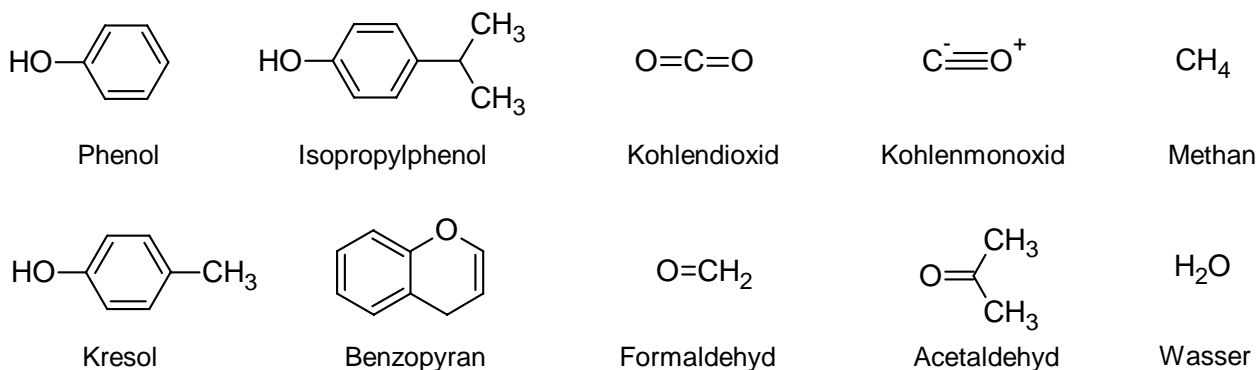


Abbildung 2.11.: Spaltprodukte bei der thermischen und thermo-oxidativen Degradation von Epoxidharzen

Pyrolytische Spaltprodukte sind in [50, 56] beschrieben. Untersuchungen zum Sauerstoffeinfluss mit Hilfe von Vakuumlagerung wurden in der Vergangenheit durchgeführt. Da allein aufgrund der Partialdruckunterschiede im Vakuum die Ausgasung von niedermolekularen Bestandteilen begünstigt wird, ist diese für eine anwendungsnahe Bewertung der Einsatzmöglichkeiten in inerter Atmosphäre bei Normaldruck nicht zu verwenden. Untersuchungen in inerter Stickstoffatmosphäre beschränken sich in der Literatur auf Kurzzeitmessungen mittels thermischer Analyseverfahren [38].

Die Degradationsprozesse eines Epoxidharz folgen komplexen Mechanismen, die nicht exakt spezifiziert werden können, sondern als Auswahl an möglichen Mechanismen aufgezeigt werden. Es erfolgen mehrere Reaktionen und Kettenspaltungen, die in vielfacher Variation ablaufen und so zu unterschiedlichen Alterungsverhalten führen. Daher ist anzunehmen, dass die Art des ablaufenden Mechanismus auch von der Alterungstemperatur und -zeit abhängt.

2.4.3 Einfluss der Alterungsvorgänge auf das thermische Langzeitverhalten

Die Änderung von makroskopischen Eigenschaften durch Degradation ist in der Vergangenheit an verschiedenen Epoxidharzen nachgewiesen worden. In Abhängigkeit der erreichten Vernetzungsdichte und Härtervariante wurden dabei die Unterschiede in der Temperaturstabilität beschrieben. Die Änderung der Glasübergangstemperatur, Dichte, Masse und der mechanischen Eigenschaften wurde auf diese Art beobachtet [54, 57–59]. Die Ergebnisse basieren auf Einlagerungen in Luftatmosphäre. Untersuchungen zum Masseverlust in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks sind bis 1 500 h beschrieben [60]. Die Betrachtung rein thermischen Alterungsverhaltens erfolgt in der Literatur durch die Betrachtung der Masseänderung bei Einlagerung in Vakuum [38].

2.5 Lebensdaueranalyse von Elektroisolierstoffen

Für Kunststoffe, die in Langzeitanwendungen zum Einsatz kommen, ist die Abschätzung des Alterungsverhaltens über die Zeit von besonderem Interesse. Aus dieser Notwendigkeit haben sich im 20. Jahrhundert verschiedene Prüfmethoden entwickelt, die auf die jeweiligen Anwendungsgebiete der Kunststoffe abgestimmt sind. So haben sich für Elektroisolierstoffe ebenfalls spezifische Methoden zur Lebensdauerbewertung entwickelt. In diesem Kapitel wird ein Einblick in das Prüfverfahren gegeben, das für die Beschreibung der thermischen Beständigkeit überwiegend angewendet wird. Dieses basiert, wie viele Methoden der Lebensdaueranalyse von Kunststoffen, auf empirischen Grundlagen, weshalb im Rahmen dieser Arbeit eine Erweiterung dieser Beschreibung durch die Hinzunahme von reaktionskinetischen Zusammenhängen erfolgt. Diese werden ebenfalls in diesem Kapitel beschrieben. Zunächst erfolgt die Beschreibung des normierten Prüfverfahrens.

2.5.1 Prüfmethoden für Elektroisolierstoffe

Zur Beschreibung des thermischen Alterungsverhaltens ist im Bereich der Elektroisolierstoffe die Bestimmung des Temperaturindex (TI) das am weitesten verbreitete Prüfverfahren. Die umfangreiche Normenreihe DIN EN IEC 60216 beschreibt, wie eine Lebensdaueranalyse bei thermischer Alterung durchzuführen ist. Die Verfahren nach DIN EN ISO 2578 und UL 746B wurden aus diesem Prüfkonzept abgeleitet und basieren auf den selben Zusammenhängen [6, 8, 61–63]. Aufgrund seiner verhältnismäßig einfachen Anwendbarkeit wird dieses Verfahren in abgewandelter Form auch in der Automobil- und Baubranche zur Auslegung thermisch belasteter Werkstoffe eingesetzt.

$$k = A_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.1)$$

Kernelement dieser Ermittlung ist ein beschleunigtes thermisches Alterungsverfahren mittels Lagerung von Werkstoffproben in Umluftwärmeschränken. Hierbei werden Werkstoffproben bei unterschiedlichen Temperaturen weit oberhalb der Einsatztemperatur eingelagert und die Änderung einer im Vorfeld definierten Werkstoffeigenschaft gemessen. Diese auf einen Ausgangswert bezogene prozentuale Veränderung, die in der Regel einen Eigenschaftsverlust darstellt, wird über die Zeit aufgetragen (Abb.2.12 (links)) sowie ein Grenzwert definiert, der als Grundlage

zur Temperaturindexermittlung herangezogen wird. Die Stundenzahl, die für jede Lagerungstemperatur benötigt wird, um diesen definierten Grenzwert zu erreichen, wird in ein thermisches Langzeitdiagramm übertragen, das durch einen linearen Arrheniusansatz nach Gl. 2.1 beschrieben wird [37]. Aus den Punkten von mindestens drei verschiedenen Warmlagerungszeiten lässt sich eine Extrapolationsgerade bestimmen (Abb.2.12 (rechts)).

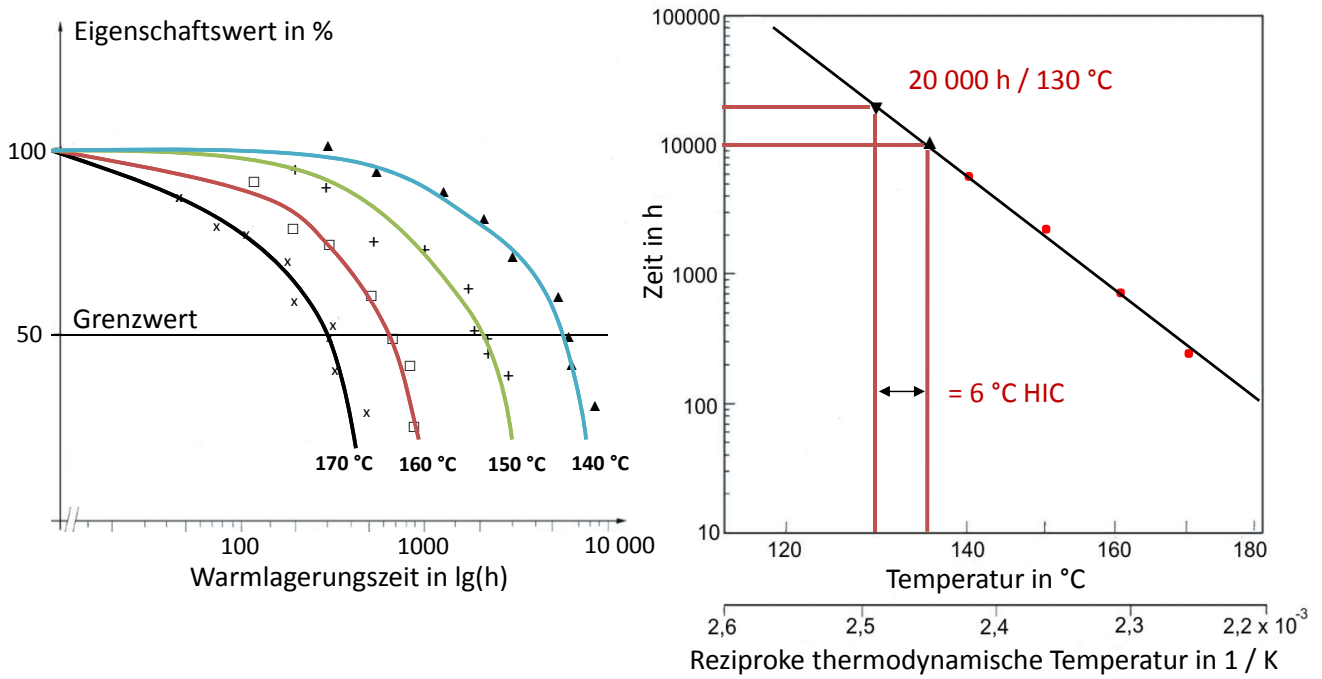


Abbildung 2.12.: Eigenschaftswert über den Logarithmus der Zeit (links) Arrheniusdiagramm der Zeit über die Temperatur zur Bestimmung des Temperaturindex (rechts) nach [6]

Die Extrapolation der linearisierten Arrheniusgerade erfolgt auf 20 000 h für dessen Stundenwert der Temperaturindex definiert ist. Die wesentlichen Kennwerte dieser Methode sind folgende [7]:

- Temperaturindex TI
Temperatur in °C extrapoliert für 20 000 h in der Temperatur-Zeit-Kurve,
- Halbzeitintervall HIC
gemessenes Temperaturintervall in °C, das zu einer Halbierung des TI führt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen erfolgt eine Einteilung der Elektroisolierstoffe in unterschiedliche Wärmeklassen als Maß für die Dauergebrauchstemperatur [64].

Die für die Auswertung der Einlagerungsergebnisse herangezogenen Berechnungsschritte gehen von mehreren Vereinfachungen des Abbauverhaltens aus, um die Anwendung der in der Norm beschriebenen statistischen Methoden zu gewährleisten [63]. Neben einer Linearisierung des gemessenen Eigenschaftsverlustes innerhalb einer Temperatur wird zusätzlich von einer Parallelisierung der verschiedenen Abbaukurven zwischen den einzelnen Temperaturen ausgegangen und mit entsprechenden Kriterien für eine Regressionsrechnung mathematisch bestätigt.

Die Extrapolation basiert auf der Annahme des linearen Zusammenhangs von Alterungsgeschwindigkeit und -temperatur nach Arrhenius, was aufgrund empirischer Untersuchungen für gewisse Isolierstoffe als gültig angesehen wird und auf das gesamte Anwendungsfeld übertragen wird. Für Epoxidharze ist dieser Zusammenhang nicht nachgewiesen. Die Anwendbarkeit der in den Normenwerken angegebenen Verfahren auf Basis eines Arrhenius-ansatz hängen davon ab, ob die Abbaumechanismen des geprüften Werkstoffes unabhängig von der Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit sind und ob der den Abbau dominierende Reaktionsmechanismus temperaturunabhängig ist.

Kann diese Annahme für einfach aufgebaute Polymere als gültig angesehen werden, so ist dies bei hochkomplexen duroplastischen Harzsystemen fraglich, da diese in der Anzahl ihrer Strukturbausteine vielfältiger sind und die Möglichkeit der daraus resultierenden Reaktionsmechanismen und potenziellen chemischen Wechselwirkungen erheblich steigt.

Da sich das Arrheniusgesetz ursprünglich auf den Verlauf einer chemischen Gasphasenreaktion bezieht und nicht auf die Veränderung einer zugehörigen Werkstoffeigenschaft, ist nach dem aktuellen Stand der Technik zu klären, ob die Annahme dieses linearen Zusammenhangs für Epoxidharze im betrachteten Zeitbereich gültig ist.

Hierzu werden die Epoxidharze auf Grundlage von Langzeiteinlagerungen geprüft. Im Rahmen der Langzeitversuche, die in Anlehnung an die vorhandenen Prüfvorschriften der elektrotechnischen Normen durchgeführt werden, werden die Isolierstoffe in Umluft gelagert. Die für die Langzeitbewertung herangezogenen Eigenschaftskenngrößen repräsentieren eine Auswahl an anwendungsrelevanten mechanischen und elektrischen Werkstoffkenngrößen.

Aus den ermittelten Werten wird bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit auf die im Arrheniusansatz formulierte Linearität im Prüfzeitraum geprüft und der Temperaturindex für 8 000 h interpoliert. Dieses Vorgehen orientiert sich dadurch näher an den nachgewiesenen Zusammenhängen, die von Arrhenius formuliert wurden. Der festgelegte Stundenwert entspricht dem für Automobilanwendungen geforderten Einsatz- und Prüfzeitraum. Über die Anwendung der normativ hinterlegten Prüfgrundlagen hinaus wird zur Beschreibung ein Ansatz gewählt, der sich stärker an reaktionskinetischen Zusammenhängen orientiert. Anders als in der Praxis durchgeführt, wird die untersuchte Eigenschaft als eine Stoffkonzentration im chemischen Sinne betrachtet. So kann der Ansatz der physikalischen Chemie als vollständige Grundlage der Langzeitbeschreibung in Betracht gezogen werden und die Genauigkeit der Aussagefähigkeit aus dem Prüfverfahren erhöht werden. Die angewandte reaktionskinetische Betrachtungsweise wird im Folgenden genauer beschrieben.

2.5.2 Modelle der Reaktionskinetik zur Beschreibung des Alterungsverhaltens

Die Mechanismen der Reaktionskinetik zur Beschreibung von chemischen Prozessen sind in der Literatur grundlegend durch die Methoden der physikalischen Chemie formuliert [37, 65, 66]. Der Schwierigkeitsgrad dieser Kinetik steigt mit zunehmender Komplexität der betrachteten Stoffe. Zudem ist die Beschreibung von Gasreaktionen nicht pauschal auf Festkörperreaktionen übertragbar, da hier zusätzliche Mechanismen wie Diffusion und Adsorption zusätzlich eine Rolle spielen.

Reaktionskinetische Modelle zur Beschreibung des Alterungsverhaltens sind nach dem aktuellen Kenntnisstand nur für einfach aufgebaute Polymere, wie beispielsweise Polyolefine im Ansatz beschrieben. Dies sind allerdings vereinfachte Modelle, da die Degradation mit einer

undefinierten Vielzahl von Zwischenreaktionen abläuft, die im Detail nicht erfasst werden können. Für komplex aufgebaute Reaktionsharzsysteme, zu denen Epoxidharze zählen, erhöht sich die Zahl dieser möglichen Reaktionen um ein Vielfaches, so dass die Gesamtheit der Alterungskinetik bis heute nicht allgemeingültig beschreibbar ist.

Allerdings ist für eine Erfassung der bestimmenden Schritte eines Degradationsmechanismus nicht jede Reaktion relevant. Es genügt, die Ordnung der resultierenden Gesamtreaktion zu betrachten. Unter dieser Voraussetzung ist die Beschreibung mit einem linearisierten Arrheniusansatz denkbar.

Es ergeben sich drei kinetische Grundreaktionen in die sich die ablaufenden realen Abbaumechanismen von Kunststoffen unterteilen lassen:

- Pyrolyse - Reaktion nullter Ordnung
- Oxidation - Reaktionsordnung größer eins oder pseudo-erster Ordnung
- Hydrolyse - Reaktionsordnung größer eins

Die genannten Reaktionsordnungen beschreiben die in der physikalischen Chemie formulierten Abhängigkeiten von homogenen Stoffen. Diese bestimmen die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion in Abhängigkeit der Stoffkonzentrationen und beschreiben, von wie vielen Edukten die Bildung eines Reaktionsprodukts abhängt (Abb. 2.13).

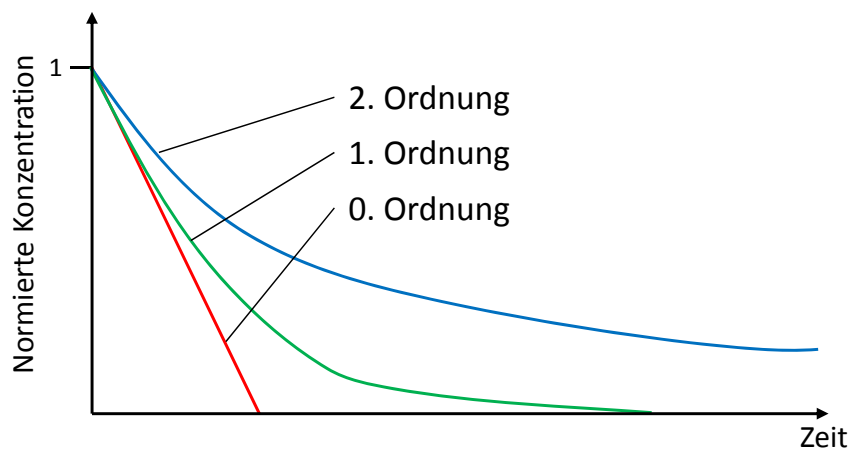


Abbildung 2.13.: Konzentrationsverläufe eines Edukts als Funktion der Reaktionsordnung

Da Pyrolysereaktionen nur von der Temperatur abhängen ist deren Geschwindigkeit unabhängig von anderen Stoffkonzentrationen und entsprechen der nullten Ordnung. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Oxidationsreaktionen hängen einmal von der Konzentration des umgebenden Sauerstoffs ab und zusätzlich von der Verfügbarkeit oxidationsanfälliger Strukturen. Bei Lagerungen in Luftatmosphäre, in denen die Sauerstoffkonzentration so hoch ist, dass grundsätzlich kein Mangel der Verfügbarkeit entsteht ist die Reaktion als pseudo-erster Ordnung anzunehmen, da sie nur von der Konzentration der oxidationsanfälligen Strukturen abhängt.

Hydrolysereaktionen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht vertiefend betrachtet. Im Falle dieses Mechanismus handelt es sich um die Reaktion zwischen Polymer und Wasser. Ähnlich wie bei der Oxidation hängt die Ordnung von der Konzentration des Reaktionspartners ab, der am

Polymer angreift. Allerdings sind die Abhängigkeiten durch die gegenüber molekularem Sauerstoff höhere Komplexität des Wassermoleküls vielschichtiger, weswegen die Reaktionsordnung höher ist als bei der Oxidation.

Reaktionsordnungen, die größer als zwei sind, werden nach der kinetischen Stoßtheorie mit zunehmender Größe unwahrscheinlicher und werden daher als nicht relevant betrachtet. In der organischen Chemie sind für Gesamtprozesse zudem nicht-ganzzahlige Reaktionsordnungen geläufig, die aus der Überlagerung von verschiedenen parallel ablaufenden Reaktionen stammen [37].

2.5.3 Beschreibung von Eigenschaftsverlusten mittels Reaktionskinetik

Bei Betrachtung der Alterung eines Werkstoffes ist zwischen den Konzentrationsänderungen des Stoffes selbst und der Änderung einer werkstofflichen Eigenschaft zu unterscheiden. Da die langfristig wirksamen Alterungsvorgänge in polymeren Werkstoffen zum überwiegenden Teil chemischer Art sind, ist anzunehmen, dass die Veränderungen der Eigenschaften mit dem Abbau chemischer Strukturen zusammenhängen. Die Oxidation als zumeist dominanter Alterungsmechanismus spielt hier eine zentrale Rolle.

Chemische Degradationsreaktionen sind allgemein formuliert Änderungen von Konzentrationen von Molekülen oder Molekülgruppen. Gleichzeitig ändern sich die Eigenschaftswerte. Idealisiert betrachtet sind die Eigenschaften funktionell mit spezifischen Molekülen oder Molekülgruppen verbunden. Verschiedene Eigenschaften können verschiedenen Molekülen zugeordnet sein oder auch verschiedene Moleküle zu einer Eigenschaft beitragen. Die Änderung der Molekülkonzentration bedingt somit Änderungen der Eigenschaftswerte [67]. Unter der Annahme konstanter Umgebungsbedingungen und einem definierten Ausgangszustand kann gesagt werden, dass eine Werkstoffeigenschaft P analog zur zugehörigen Molekülkonzentration C beschrieben werden kann.

Dieser Zusammenhang ist für Lackharze und Schichtpapiere nachgewiesen und wird zur Beschreibung des Alterungsverhaltens herangezogen [68]. Hieraus lassen sich die Gleichungen der Reaktionskinetik auf Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit übertragen. Die Änderung der Konzentration der zur Zeit t zerfallenen Reaktionsprodukte C_t ist dabei proportional zum Produkt der Konzentrationen der noch vorhandenen nicht zerfallenen Reaktionsteilnehmer (Gl. 2.2) [37].

$$\frac{dC_t}{dt} = k \cdot \prod_{i=1}^n (C_A^{(i)} - C_t) \quad (2.2)$$

$C_A^{(i)}$ entspricht der Ausgangskonzentration zur Zeit $t = 0$ des i -ten Reaktionsteilnehmers und n der Ordnung der Reaktion. Die Änderungen der Konzentration in Abhängigkeit der Reaktionsordnung sind gemäß [37] in Integralform nach Gl. 2.3 für Reaktionen erster Ordnung und nach Gl. 2.4 für Reaktionen zweiter Ordnung beschrieben. Höhere Reaktionsordnungen sind bei Alterungsreaktionen nicht zu erwarten und werden nicht weiter betrachtet.

Reaktion erster Ordnung:

$$C_t = C_A^{(1)} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (2.3)$$

Reaktion zweiter Ordnung:

$$C_t = C_A^{(1)} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + C_A^{(1)} k t} \right) \quad (2.4)$$

Diese Gleichungen beschreiben streng genommen homogene Gasreaktionen, wohingegen Alterungsreaktionen von Kunststoffen in erster Linie an der Phasengrenze fest-gasförmig ablaufen, d.h. als heterogene Reaktionen zu bezeichnen sind. Die Übertragbarkeit dieser Gleichungen auf den vorliegenden Sachverhalt konnte allerdings in verschiedenen Arbeiten gezeigt werden [69–71].

Die Überleitung von der Beschreibung der Konzentrationsänderung auf die Änderung der Werkstoffeigenschaft erfolgt, sofern der Zusammenhang zwischen den Konzentrationen der beteiligten Moleküle $C^{(i)}$ und der Eigenschaft P linear ist und die Geschwindigkeitskonstanten k_i aller beteiligten Konzentrationsänderungen nahezu gleich sind. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Gleichung der Reaktion erster Ordnung umschreiben zu Gl. 2.5 bzw. Gl. 2.6.

$$P_t = P_A \cdot (1 - e^{-kt}) \quad (2.5)$$

$$P_A - P_t = P_R = P_A \cdot e^{-kt} \quad (2.6)$$

Analog zu den Konzentrationsgleichungen ist P_R die Resteigenschaft, die sich ausgehend von einer Anfangseigenschaft P_A zur Zeit t um den Wert P_t geändert hat. Aus den Gleichungen für Reaktionen zweiter Ordnung ergibt sich Gl. 2.7.

$$\frac{1}{P_R} = \frac{1}{P_A} + k_2 t \quad (2.7)$$

Geschieht die Eigenschaftsänderung unabhängig einer Stoffkonzentration und wird lediglich durch die Temperatur getrieben folgt der Abbau einer Reaktion nullter Ordnung (Gl. 2.8).

$$P_R = P_A - k t \quad (2.8)$$

Diese Reaktionsordnung wird nach [67] für die Betrachtung von Alterungsvorgängen nicht in Betracht gezogen, erweist sich jedoch für die untersuchten Epoxidharze in mehreren Fällen als zielführend.

Gemäß der Annahme, dass die in den Gleichungen angegebene Geschwindigkeitskonstante k unter isothermen Bedingungen konstant ist und ihre Temperaturabhängigkeit nach dem Arrheniusgesetz (Gl. 2.1) beschreibbar ist, lässt sich Gl. 2.1 mit Gl.2.6 oder Gl.2.7 in der Art kombinieren, dass sich Gl. 2.9 ergibt.

$$t = A \cdot e^{\frac{B}{T}} \quad (2.9)$$

Für Reaktionen erster Ordnung gilt:

$$A = \frac{1}{A_0} \cdot \ln \frac{P_A}{P_R} \quad (2.10)$$

$$B = \frac{E_a}{R} \quad (2.11)$$

bzw. für Reaktionen zweiter Ordnung:

$$A = \frac{1}{A_0} \cdot \frac{P_t}{P_A \cdot P_R} \quad (2.12)$$

$$B = \frac{E_a}{R} \quad (2.13)$$

bzw. für Reaktionen nullter Ordnung:

$$A = \frac{P_A - P_R}{k} \quad (2.14)$$

$$B = \frac{E_a}{R} \quad (2.15)$$

Bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems lässt sich die Eigenschaftsänderung des Werkstoffs als Gerade darstellen. Für Änderungen erster Ordnung gilt die Darstellung:

- Logarithmus des Eigenschaftswerts (Ordinate)
- Zeit linear (Abszisse)

für Eigenschaftsänderungen zweiter Ordnung:

- Kehrwert des Eigenschaftswerts (Ordinate)
- Zeit linear (Abszisse)

und für Eigenschaftsänderungen nullter Ordnung:

- Eigenschaftswert linear (Ordinate)
- Zeit linear (Abszisse)

als geeignet. Untersuchungen an Isolierstoffen auf Basis von Polyester und Polysulfon haben gezeigt, dass durch diese Darstellung Aussagen über die Alterungsmechanismen im Werkstoff möglich sind [67]. Mit zunehmender Komplexität der chemischen Zusammensetzung steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktionsordnung keinen ganzzahligen Wert hat. Die linearisierte Auftragung nicht-ganzzahliger Ordnungen ist mit den dargestellten Methoden nicht möglich. Dennoch ist durch die idealisierte Annäherung der Abbaukurven an einen ganzzahligen Wert die Tendenz des Gesamtreaktionstypus abschätzbar.

Die genannten Darstellungen des Eigenschaftsverlusts über die Zeit entsprechen nicht denen nach [6] genannten Angaben, die Eigenschaftänderungen in der Form

- Eigenschaftswert linear (Ordinate)
- Logarithmus der Zeit (Abszisse)

vorgeben. Diese Variante in den anerkannten Normen nach [6] und [8] bezweckt in erster Linie eine gedrungene Darstellung und ermöglicht keine zielgerichtete Annäherung an einen Eigenschaftsverlauf, der den Modellen der Reaktionskinetik und den dahinterstehenden beschriebenen chemisch-physikalischen Gegebenheiten angepasst ist. Insbesondere für Langzeitaussagen steigt die Ungenauigkeit der Lebensdauervorhersage stark an. Die Prüfvorschrift nach Norm begrenzt diese Fehleranfälligkeit durch möglichst eng zusammenliegende Prüftemperaturen und einen eingeschränkten Extrapolationszeitraum, der maximal dem Faktor vier entspricht. Zur Interpolation und Extrapolation in verschiedene Temperaturbereiche kann durch Definition der Zeit t als Lebensdauer L und logarithmieren von Gl. 2.9 das Lebensdauergesetz (Gl. 2.16) beschrieben werden.

$$\ln L = \ln A + \frac{B}{T} \quad (2.16)$$

Die Koordinatendarstellung erfolgt für das Lebensdauergesetz in der Form

- Logarithmus der Zeit (Ordinate)
- Reziproke absolute Temperatur (Abszisse)


Voraussetzung für eine Geradendarstellung in dieser Form ist die Konstanz der Aktivierungsenergie über alle Temperaturbereiche hinweg, sowie die bereits beschriebene Übertragbarkeit der reaktionskinetischen Gleichungen auf die alterungsbedingten Eigenschaftsänderungen. Die Steigung der Lebensdauergeraden beschreibt in diesem Zusammenhang allerdings keine Aktivierungsenergie im chemisch-physikalischen Sinn, da sich die Auftragung der Geraden lediglich auf die Änderung der Eigenschaft und nicht auf die von Arrhenius ursprünglich formulierte Konzentrationsänderung einer Reaktionskomponente bezieht. Dennoch wird der Begriff aufgrund der synonymen Beschreibung verwendet, da das Arrheniusgesetz auf Eigenschaftänderungen zur Lebensdauervorhersage in dieser Form als Stand der Technik etabliert ist. Es bedeutet jedoch, dass die ermittelten Aktivierungsenergiewerte zwischen verschiedenen Eigenschaften nicht vergleichbar sind und mit Aktivierungsenergien, die beispielsweise aus thermischen Analysen gewonnen werden in keinem direkten Bezug stehen.

Alle diese Faktoren sind entscheidend für die Aussagefähigkeit der auf Arrhenius basierenden Prüfmethode. Es ist insbesondere bei chemisch komplexen Systemen wie den Epoxidharzen zusätzlich anzunehmen, dass der alterungsauslösende Reaktionsmechanismus von der Temperatur abhängt und somit die zu Grunde liegende Aktivierungsenergie ebenfalls temperaturabhängig ist. Somit wäre das Lebensdauergesetz nach Gl. 2.17 zu definieren.

$$\ln L = \ln A + \frac{B(T)}{T} \quad (2.17)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie führt in der beschriebenen Darstellung zu keiner Geradendarstellung mehr. In Abhängigkeit des gewählten Kennwerts und der Einlageatmosphäre ergeben sich für den Eigenschaftsverlust verschiedene Verläufe über die Zeit, da sich der mit der Alterung verbundene Abbau der Polymerstruktur verschiedenartig auf die Veränderung einer jeweiligen Eigenschaft auswirkt.

Dieser Aspekt ist insbesondere für duroplastische Harzsysteme interessant, da bei diesen, anders als beispielsweise bei Polyolefinen, die chemischen Mechanismen als sehr komplex zu bewerten



sind und größtenteils nicht bekannt sind. Dies ist ein maßgeblicher Grund, aus dem bei der Betrachtung des Langzeitverhaltens der Epoxidharze im Rahmen dieser Untersuchung die Bewertung der thermischen Beständigkeit nur im real gemessenen Zeitraum von 8 000 bis 10 000 h erfolgt.

3 Zielsetzung

Auf Basis des aktuellen Stands der Technik wurde aufgezeigt, dass das Degradationsverhalten von Epoxidharzen nicht nur vielschichtig ist, sondern zusätzlich von oxidativen Umgebungsbedingungen beeinflusst wird. Verschiedene potenzielle Degradationsmechanismen können identifiziert und für spezifische Harz-Härterkombinationen von Epoxidharzen beschrieben werden. Ziel der Arbeit ist darauf aufbauend die Beschreibung der thermischen und thermo-oxidativen Einflüsse auf Epoxidharze bei langzeitiger Alterung und die Übertragbarkeit der in den Kurzzeitversuchen beschriebenen Degradationsmechanismen auf das Langzeitverhalten. Hierbei stehen neben der Betrachtung der Mechanismen in besonderem Maße die Auswirkungen der Alterung auf das Eigenschaftsprofil der Materialien im Vordergrund. Dies erfolgt an drei Epoxidharzen, die als Isolierstoff in der Elektrotechnik eingesetzt werden. Ausgewählt wird eine amingehärtete Vergussmasse, ein glasfaserverstärkter Schichtpressstoff und eine rieselfähige Formmasse, um die Gesamtheit von Epoxidharzanwendungen in diesem technischen Bereich repräsentativ abzudecken. Die Untersuchung verläuft in zwei Teilschritten.

Im ersten Schritt werden die Epoxidharze im Langzeitversuch bei verschiedenen Temperaturen in Anlehnung an das in DIN EN 60216 beschriebene Verfahren eingelagert. Die Lagerungsdauer entspricht den für eine Automobillebensdauer veranschlagten Höchstwert von 8 000 h und erlaubt so eine reale Betrachtung des Degradationsverhaltens ohne rechnerische Extrapolation. Anhand von ausgewählten mechanischen und elektrischen Kenngrößen, sowie der Erfassung des Masseverlusts erfolgt die Beschreibung der alterungsbedingten Eigenschaftsänderungen und die Ermittlung des Temperaturindex als Kenngröße für die Dauereinsatztemperatur.

Zur Separierung der thermischen und thermo-oxidativen Alterungsmechanismen werden die Langzeitversuche in inerter und oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Hierzu wird ein spezieller Wärmeschränkaufbau konzipiert, der die Lagerung von Probekörpern in Stickstoffatmosphäre ermöglicht. Diese Anlage kommt parallel zu Umluftwärmeschränken zum Einsatz, in denen Probekörper unter Standardbedingungen gelagert werden.

Aus den Einlagerungen ergibt sich der Einfluss der oxidativen Umgebung auf das thermische Langzeitverhalten. Durch die Beschreibung der Abbauprozesse mittels der im Stand der Technik aufgezeigten Methode der Reaktionskinetik ist zusätzlich eine Bestimmung der Reaktionsordnung des betrachteten Abbauprozesses möglich. Die Anwendung des in diesem Zusammenhang beschriebenen Lebensdauergesetz ermöglicht zudem die Reaktionsart des Abbaus zu bestimmen.

Die Auftrennung des thermischen und thermo-oxidativen Langzeitverhaltens im Einlagerungsversuch und die erweiterte Beschreibung der daraus resultierenden Eigenschaftsänderungen mit Reaktionskinetik sind eine Erweiterung des aktuellen Stands der Technik und bilden den innovativen Aspekt dieser Arbeit.

Im zweiten Schritt folgt die Untersuchung des thermischen und thermo-oxidativen Verhaltens mit Hilfe von analytischen und spektroskopischen Messmethoden. Dazu werden die aus der Literatur bekannten Abbaumechanismen für die untersuchten Epoxidharze bestimmt. Nachfolgend

werden an gealterten Harzen die Änderungen der chemischen Strukturen untersucht, um deren Einfluss auf das veränderte Eigenschaftsprofil zu ermitteln. Hierbei steht die Differenzierung der oxidativen und thermischen Mechanismen im Vordergrund. Die Ableitung der Werkstoffeigenschaft aus dem strukturellen Zustand ist dabei von besonderem Interesse.

Durch Variation der Messheizraten wird die Zeitabhängigkeit der betrachteten Degradationsmechanismen beschrieben und die Übertragbarkeit thermoanalytischer Messungen auf die Langzeitbeschreibung von Epoxidharzen vorgenommen. Es wird hieraus abgeleitet, ob die in der Literatur beschriebenen Abbaumechanismen auch bei Langzeitbeurteilungen nachgewiesen werden können.

Aus den Betrachtungen der Eigenschaftsänderungen im Einlagerungsversuch und den thermoanalytischen Messungen wird durch Zusammenführung ein qualitatives Degradationsmodell für die untersuchten Epoxidharze erstellt. Dieses beinhaltet neben der Kennzeichnung der anfälligen Strukturen auch die Einflussnahme von spezifischen molekularen Strukturelementen auf die verschiedenen Werkstoffeigenschaften. Neben der Bewertung der thermischen und oxidativen Anfälligkeit dieser Elemente wird zudem auf mögliche reaktive Wechselwirkungen eingegangen. Aus der Gesamtuntersuchung ergeben sich Empfehlungen und Einschätzungen für die Auslegung von Epoxidharzrezepturen bezüglich der thermischen und thermo-oxidativen Langzeitbeständigkeit. Dies entspricht einer Erweiterung des aktuellen Kenntnisstandes und ermöglicht eine wirtschaftlichere und sicherere Auslegung von Isolierstoffen im Automobilbau.

4 Versuchsprogramm zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit

Zur Untersuchung der thermischen Langzeitbeständigkeit der Epoxidharze wurde ein umfangreiches Prüfprogramm erarbeitet. Kernelement ist die Einlagerung und Bewertung der verschiedenen Epoxidharze bezüglich ihrer Langzeiteigenschaften, für die eine Wärmeschränkanlage konzipiert wurde, sowie ein Prüfprogramm, das die Eigenschaftsänderungen bei verschiedenen Einlagerungstemperaturen erfasst.

4.1 Versuchsaufbau der Wärmeschränkanlage

Für die Durchführung der Einlagerungen der unterschiedlichen Materialien wurde eine entsprechende Versuchsanlage konzipiert. Eingesetzt werden hierzu Umluftwärmeschränke der Firma HORO mit einem Fassungsvermögen von ca. 100l (Abb. 4.1 links). Die Temperaturgenauigkeit entspricht den Anforderungen nach [62] für einen Temperaturbereich bis 400 °C.



Abbildung 4.1.: Darstellung der Wärmeschränkanlage (links) und gasdichten Behältern zur inertten Einlagerung (rechts)

Die Einlagerungen unter Luftatmosphäre werden in diesen Wärmeschränken durchgeführt. Die Einlagerungen unter inerter Stickstoffatmosphäre erfordern eine Modifikation zur Abdichtung. Um zu gewährleisten, dass die Atmosphäre in den Kammern absolut inert ist, werden zusätzlich gasdichte Behälter in die Wärmeschränke eingebaut (Abb. 4.1 rechts). Diese werden über ein Rohrleitungssystem im Schrank über die Rückseite mit Stickstoff versorgt.

Der Stickstoff wird über ein angeschlossenes Dewar-Gefäß bereitgestellt. Dieser wird mittels eines Heizwiderstandes vom flüssigen Zustand in die Gasphase überführt. Durch die Erzeugung eines leichten Überdruckes im System kann zusätzlich die Reinheit der Atmosphäre, sowie der

stetige Austausch der Atmosphäre durch leichtes Ausgasen aus den Gasbehältern gewährleistet werden. Ein Schema des verwendeten Versuchszustandes zeigt Abb. 4.2.

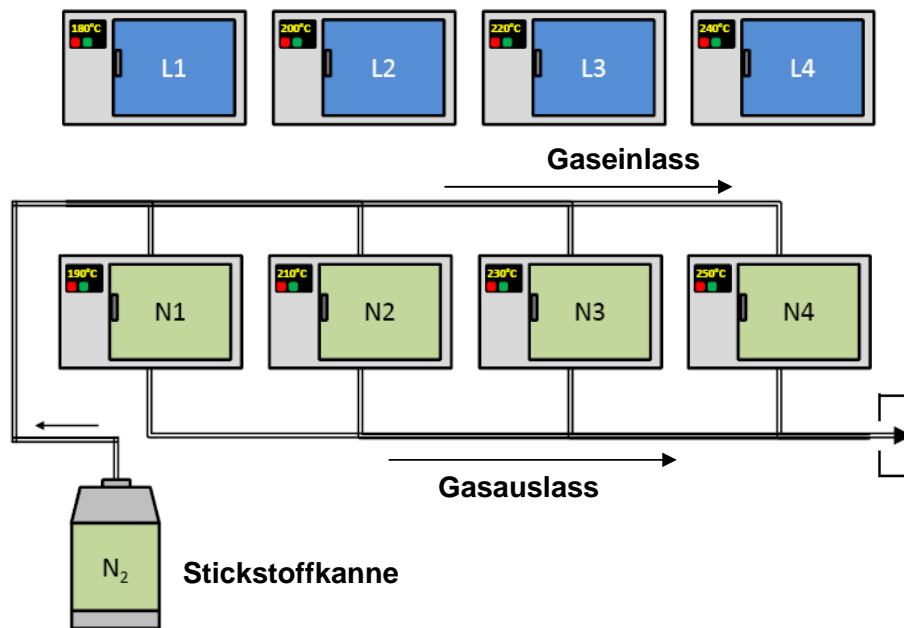


Abbildung 4.2.: Schema der Versuchsanlage zur Warmlagerung

Beim Vergleich der beiden Einlagerungsvarianten ist ein weiterer Aspekt zu beachten, der sich aus den verschiedenen Aufbauten ergibt. Durch den Einsatz eines Umluftwärmeschrankes werden die in Luftatmosphäre gelagerten Probekörper konstruktionsbedingt durch die im Ofen herrschende Strömung beeinflusst. Das stetige Anblasen erhöht den Sauerstoffeintrag auf die Probekörper. Dies führt zu einem verstärkten oxidativen Angriff und damit zu einer stärker beschleunigten Alterung. Die in inerter Atmosphäre eingelagerten Proben erfahren diesen Einfluss nicht, da sie durch den gasdichten Behälter umschlossen sind. Dies kann dazu führen, dass alleine aus diesem Umstand die Ergebnisse der Einlagerungen stark variieren. Um diesen Einflussfaktor auszuschließen, werden die in Luftatmosphäre eingelagerten Proben ebenfalls in einem strömungsgeschützten Behälter gelagert, der in den Ofenraum eingebracht wird.

4.2 Gewählte Werkstoffkriterien zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit

Der Temperaturindex ist von der Wahl der geprüften Eigenschaft, sowie den gewählten Abmessungen der Probekörper abhängig. Der zu ermittelnde Eigenschaftswert ist so zu wählen, dass er die alterungsrelevanten Belastungsfälle des Werkstoffs im Gebrauch widerspiegelt, um eine anwendungsnahe Lebensdauerbewertung durchführen zu können. Ebenso ist die Probengeometrie möglichst auf die Anwendung abzustimmen [6, 8]. Im Rahmen der Untersuchungen werden verschiedene Kenngrößen zur Ermittlung des Temperaturindex herangezogen. Sie definieren eine gezielte Auswahl der relevantesten mechanischen und elektrischen Kennwerte, die für die untersuchten Isolierstoffe in Frage kommen.

4.2.1 Biegefestigkeit

Die Bestimmung erfolgt im Rahmen der Untersuchung im 3-Punkt Biegeversuch nach DIN EN ISO 178 [72]. Der Kennwert der Biegefestigkeit ist die maximale Biegespannung σ_f , die bei spröden Werkstoffen aus der Bruchkraft F ermittelt wird. Sie ergibt sich aus Gl. 4.1.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (4.1)$$

Durch die definierte maximale Krafteinleitung direkt in der Mitte des Probekörpers ist dieses Verfahren für die Prüfung gealterter Werkstoffe gegenüber dem Zugversuch im Vorteil, da die Bruchzone nahezu vordefiniert ist und nicht von oberflächlichen Kerben beeinflusst wird. Die Bestimmung der Biegefestigkeit erfolgt an einer *Zwick Z423* Prüfmaschine mit einer Prüfgeschwindigkeit von 5 mm/min.

4.2.2 Härteprüfung

Für die Prüfung der tendenziell harten und spröden Epoxidharze wird das Verfahren der Kugeldruckhärte nach DIN EN ISO 2039-1 gewählt, da es durch die Messwerterfassung unter Last bei vergleichsweise hoher Prüfkraft zu verwertbaren Ergebnissen führt [73–75].

Bei diesem Verfahren wird mittels einer gehärteten Stahlkugel von 5 mm Durchmesser nach Aufbringung einer Vorkraft von 9,8 N der Prüfkörper mit Kräften bis 961 N belastet und die Eindringtiefe nach 30 s aufgezeichnet. Hieraus ergibt sich die Kugeldruckhärte gemäß Gl. 4.2.

$$H = \alpha \frac{F}{h - 0,04} \quad (4.2)$$

Die Kugeldruckhärte erfasst als unter wirkender Prüflast zu messendes Verfahren die elastischen und plastischen Verformungsanteile und ist daher auch zur Prüfung von anisotropen und inhomogenen Werkstoffen oder Schichtpressstoffen geeignet [73, 75]. Die Messung wurde mit einem Härteprüfgerät der Firma *Karl Frank Typ 38367* durchgeführt.

4.2.3 Elektrischer Durchgangswiderstand

Als Maß für die Bewertung der Isolationseigenschaften dient der Nachweis des elektrischen Durchgangswiderstands. Er leitet sich aus dem Ohmschen Gesetz ab und ergibt unter der Voraussetzung $s \ll d$, also einer im Vergleich zum Durchmesser sehr geringen Dicke des Probekörpers einen für das gemessene Material spezifischen Wert nach Gl. 4.3.

$$\rho_D = \frac{R_D \cdot A}{s} \quad (4.3)$$

R_D ist der gemessene Durchgangswiderstand, A entspricht der Fläche der Messelektrode und s der Dicke des Probekörpers. Die Messung erfolgt nach den Vorgaben aus DIN IEC 60093 an plattenförmigen Probekörpern mit Leitsilberkontaktierung. Zur Vermeidung von Messfehlern wird mittels einer Schutzringelektrode gemessen, da somit einerseits der Stromfluss über die

Oberfläche zwischen den Elektroden unterbunden wird und zusätzlich Feldinhomogenitäten unterdrückt werden [73, 76].

Kunststoffe zählen allgemein zu den besten Isoliermaterialien, da in ihrem Molekülverband keine frei beweglichen Elektronen vorhanden sind. Allerdings besitzen reale Kunststoffe beispielsweise durch Restmonomere und niedermolekulare Reaktionsprodukte dennoch eine gewissen Anzahl von Bestandteilen, die als Ladungsträger fungieren. Durch die bei der thermischen Alterung auftretenden Kettenspaltungen steigert sich diese Anzahl kontinuierlich, so dass mit einer Absenkung des Durchgangswiderstands bei zunehmendem Alterungsfortschritt zu rechnen ist. Füllstoffe und Glasfasern können diesen Effekt stark beeinflussen.

4.2.4 Elektrischer Oberflächenwiderstand

Der Oberflächenwiderstand gibt Aufschluss über die Isolationseigenschaften an der Oberfläche. Dieser ist primär für vergleichende Messungen geeignet, da er als Kennwert physikalisch nicht exakt definiert ist. Der in den Isolierstoff eingebrachte Strom fließt nicht allein über die Oberfläche, sondern teilweise auch durch das Volumen. Das reale Verhalten ist werkstoffabhängig. Die Vergleichbarkeit des Verfahrens steigt, wenn die Prüfbedingungen in Bezug auf Prüfspannung, Elektrodengeometrie und Umgebung konstant gehalten werden. Wie auch bei der Messung des Durchgangswiderstands gelten Proben nur als signifikant unterschiedlich, wenn sie im Widerstandswert um mindestens eine Größenordnung abweichen. Gemessen wird mit einem Prüfaufbau gemäß DIN IEC 60093 mit Kreiselektrode [73, 76]. Interessant ist die Darstellung des Oberflächenwiderstands in Bezug auf die vorliegende Fragestellung in der Hinsicht, dass die Degradation der Isolierstoffe in der Regel von der Oberfläche aus stattfindet. Durch oxidative Degradation oder die Ausprägung von leitfähigen Kohlenstoffpfaden ist in diesem Zusammenhang mit einer Änderung dieses Kennwerts zu rechnen. Die Messung der Widerstandskennwerte wurde bei einer Spannung von 1 000 V an einer *PATO 12*-Messbrücke der Firma *Fischer Elektronik* durchgeführt.

4.2.5 Dielektrische Eigenschaften

Elektrische Felder erzeugen neben einem Fluss von Ladungsträgern zusätzlich einen Polarisierungseffekt P , der als Differenz zwischen den durch das äußere elektrische Feld im Material verursachten Ladungsverschiebungsdichten D zur Verschiebungsdichte im Vakuum definiert ist (Gl. 4.4).

$$P = D - \epsilon_0 \cdot E \quad (4.4)$$

Für die Verschiebungsdichte des Materials ergibt sich ein Zusammenhang, der die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r beinhaltet (Gl. 4.5).

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot E \quad (4.5)$$

Für die Polarisierung ergibt daraus der nach Gl. 4.6 definierte Gesamtzusammenhang.

$$P = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot E - \epsilon_0 \cdot E = \epsilon_0 E (\epsilon_r - 1) \quad (4.6)$$

Befindet sich das Material in einem sich zeitlich periodisch ändernden elektrischen Feld, dann ändert sich auch die Polarisierung periodisch, allerdings phasenverschoben und somit verlustbehaftet. Dieser Verlust führt zu einer Erwärmung des Werkstoffs und wird als die von 90° verschiedene Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom in Form des dielektrischen Verlustfaktors $\tan \delta$ formuliert. Dies entspricht dem Quotienten von Imaginärteil ϵ'' zu Realteil ϵ' der komplexen Dielektrizitätskonstante (Gl. 4.7).

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4.7)$$

Die komplexen Zusammenhänge basieren auf verschiedenen Polarisierungseffekten und sind sowohl frequenz- als auch temperaturabhängig. Erweiterte Ausführungen finden sich in [5, 14, 73, 77]. Im Rahmen dieser Untersuchung erfolgt die Bestimmung des dielektrischen Verlusts und der Permittivität nach den in IEC 250 festgelegten Standardkriterien mittels einer Messbrücke der Firma *Tettex*. Die Kontaktierung der Probekörper erfolgt wie bei der Widerstandsmessung mittels Leitsilber. Da der dielektrische Verlust in hohem Maße von der Molekülbeweglichkeit des Netzwerks abhängt ist durch die Alterung der Harze eine deutliche Änderung zu erwarten. Gemessen wurde bei einer Spannung von 100 V und einer Frequenz von 1 MHz.

4.2.6 Masseverlust

Chemische Änderungen an der Struktur von Polymeren gehen oftmals mit einer Änderung der Masse einher. Je nach ablaufenden Mechanismus ist eine Massenzunahme oder auch -abnahme möglich. Zudem existieren Abbauprozesse, die keine Massenänderung hervorrufen. Eine Unterteilung in die unterschiedlichen möglichen Abbauprozesse und deren Einfluss auf die Änderung der Masse ist in Tab. 4.1 aufgezeigt [7, 78].

Tabelle 4.1.: Abbaumechanismen und deren Einfluss auf die Massenänderung

Abbaumechanismus	Einfluss
Ausgasung niedermolekularer Stoffe	Masseverlust
Absorption niedermolekularer Stoffe	Massezunahme
Anlagerung von niedermolekularen Stoffen	Massezunahme
Solvolyse / Degradation / Oxidativer Abbau	Masseverlust
Degradation von Endgruppen	Masseverlust
Pyrolyse	Masseverlust

Diese Effekte können sich bei der Alterung je nach Komplexität der Harzformel mehr oder weniger stark überlagern. Da die Anlagerung von Sauerstoff an die Polymerketten in oxidativen Umgebungen zur Ausbildung von Oxidschichten und somit zu einer Massenzunahme führt, ist oftmals in den ersten Teilen einer Einlagerungsperiode ein Anstieg in der Gesamtprobenmasse festzustellen. Diese oxidativ bedingten Zunahmen können einen Masseverlust durch andere polymere Alterungsprozesse überlagern und scheinbar kompensieren. Langzeitig führen Oxidationsprozesse durch die fortschreitende Kettendegradation zu einem Masseverlust. Daher ist die Bestimmung des Masseverlusts für die Bewertung der thermischen Beständigkeit eines polymeren Isolierstoffs für sich gesehen nicht aussagekräftig, bietet allerdings bei Verknüpfung mit

einer weiteren Werkstoffeigenschaft einen zusätzlichen Informationsgewinn über den Zustand des Netzwerks.

Grundsätzlich ist die prozentuale Änderung der Masse eines Werkstoffes deutlich kleiner als sein Eigenschaftsverlust. Nach Untersuchungen durch [40, 78] und [60] zeigen sich für Bisphe-nol A/Anhydrid-Harze bei 180 °C nach 10 000 h Verlustwerte von ca. 1 %. Bei amingehärteten Systemen werden solche Änderungen bei ca. 140 °C erreicht. Der Masseverlust über die Zeit steigt mit zunehmender Temperatur kontinuierlich an und vergrößert sich allerdings wenn die Einlagerungstemperatur den Zersetzungsbereich des Harzes erreicht. Bei derart hohen Mas-severlusten wird die Harzstruktur grundlegend zerstört und alle anderen mechanischen und elektrische Eigenschaften sind nahezu nicht mehr vorhanden. Daher liegen für Bewertungen im technischen Bereich die Grenzwerte für die Masseverlustfassung in der Regel bei ca. 5 %.

Der Masseverlust bzw. die relative Änderung der Masse über die Lagerungszeit zählt zu den zerstörungsfreien Prüfverfahren. Hierzu wird an einem eingelagerten Satz Prüfkörper durch regelmäßige Entnahme und Massekontrolle dessen Veränderung dokumentiert. Die Bestimmung erfolgt im Rahmen der Untersuchung mittels einer KERN 572 Laborwaage.

4.3 Gewählte Einlagerungsbedingungen

Die Einlagerung der Epoxidharze erfolgt je nach Lagerungsatmosphäre bei verschiedenen Tem-peraturen. Die Prüfnorm zur Temperaturindexbestimmung grenzt den zu beschreibenden Be-reich stark ein, um die Fehleranfälligkeit aufgrund der vielfältigen Vereinfachungen in der Be-schreibung zu minimieren. Da im Rahmen dieser Untersuchung das Abbauverhalten über einen möglichst großen Zeitbereich erfasst werden soll und gleichzeitig die Toleranzen zur Beschrei-bung des Temperaturindex eingehalten werden sollten, werden die Einlagerungstemperaturen gemäß Tab. 4.2 gewählt.

Tabelle 4.2.: Einlagerungstemperaturen der Epoxidharze

Vergussmasse		Formmasse		Schichtpressstoff	
Luft	N ₂	Luft	N ₂	Luft	N ₂
150 °C	180 °C	185 °C	195 °C	185 °C	195 °C
170 °C	190 °C	200 °C	210 °C	200 °C	210 °C
180 °C	200 °C	220 °C	230 °C	220 °C	230 °C
200 °C	210 °C	240 °C	240 °C	240 °C	240 °C
210 °C	220 °C	250 °C	250 °C	250 °C	250 °C
-	-	260 °C	260 °C	260 °C	260 °C

Das Niveau der Temperaturen bei Luftlagerung richtet sich hierbei nach den Erfahrungswerten der Hersteller sowie den Angaben in den jeweiligen Datenblättern. Erfahrungswerte für Lage-rungen unter Stickstoff sind im Vorfeld nicht vorhanden und werden iterativ angenähert. Unter der Annahme, dass die Alterung unter Ausschluss von Luftsauerstoff langsamer verläuft, können höhere Einlagerungstemperaturen gewählt werden.

Entgegen der normativ hinterlegten Vorgehensweise wird in dieser Untersuchung die Auswer-tung und Auftragung der Eigenschaftsverluste mittels des beschriebenen reaktionskinetischen Ansatzes verfolgt. Die gewählten Zeitbereiche zur Lebensdauerbetrachtung liegen wie bereits beschrieben bei 8 000 h als Bezugswert für Automobilanwendungen.

4.4 Verwendete Analyseverfahren

In der Kunststofftechnik sind thermische und spektroskopische Analyseverfahren mittlerweile ein fester Bestandteil der Prüftechnik und haben über die letzten Jahre aufgrund ihrer zahlreichen Möglichkeiten zur Analyse von Kunststoffen ein hohes Maß an Bedeutung gewonnen. Durch die verschiedenen Verfahren sind vielfältige Aussagen über die Eigenschaften von Kunststoffen zu generieren und im Bereich der Qualitätsüberwachung und Schadensanalytik ein unverzichtbarer Bestandteil [78]. Zur erweiterten Charakterisierung der Epoxidharze kommen die nachfolgend aufgezeigten Verfahren zur Anwendung.

4.4.1 ATR-IR Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie zählt zu den zerstörungsfreien, physikalischen Analyseverfahren. Sie basiert auf der Schwingungsanregung von bestimmten Valenzen innerhalb der Polymermoleküle oder funktionellen Gruppen durch mittlere Infrarotstrahlung. Die mittels Detektoren aufgenommenen Absorptionsbanden können den Schwingungen der jeweiligen Struktur zugeordnet werden.

Bei der in dieser Untersuchung verwendete abgeschwächte Totalreflexionsanalyse (ATR) wird die Oberfläche des Probekörpers gemessen. Dies ist zum einen sinnvoll bei Probekörpern, die nicht transparent sind, zum anderen aber auch bei faserverstärkten Kunststoffen. Anhand dieses Verfahrens können Änderungen der Oberfläche durch Alterung oder chemische Einflüsse beobachtet werden. Durchgeführt wurden die Analysen mittels eines *Thermo Scientific Nicolet 6700* Spektrometers.

4.4.2 Thermogravimetrische Analyse

Mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA) wird die Masse bzw. Massenänderung über die Temperatur bzw. die Zeit gemessen. Das Prinzip beruht auf der Erkenntnis, dass bei Verdampfung, Zersetzung und chemischen Reaktionen ein Stoff seine Masse verändert. Diese Prozesse laufen für gleiche Stoffe in der Regel bei gleichen Temperaturen ab und lassen sich somit eindeutig detektieren. Durch Wahl der entsprechenden Spülgase im Probenraum ist es möglich, gezielt die oxidativen oder auch rein pyrolytischen Reaktionsprozesse zu erfassen, sowie Füllstoffgehalte zu bestimmen [78].

Aus den Analysen mittels Thermogravimetrie stammen eine Vielzahl von Ansätzen in denen der Unterschied zwischen der Degradation von polymeren Werkstoffen in oxidativen und nicht-oxidativen Umgebungen beschrieben ist. Untersuchungen zum Degradationsverhalten von verschiedenen Epoxidharzmischungen unterstützen diese Annahme [38, 44, 79–83]. Hier werden Rückschlüsse auf das grundsätzliche Abbauverhalten gezogen. Allerdings ist der Übertrag von diesen Messungen auf anwendungsbezogene Langzeitbereiche bisher nicht erfolgt. Dies hängt unter anderen damit zusammen, dass für die Bewertung des Langzeitverhaltens bezogen auf eine reale Werkstoffeigenschaft die in den TG-Analysen zumeist durchgeführten vollständigen Zersetzungen wenig relevant sind, da sich die werkstofflichen Eigenschaften bereits bei vergleichsweise geringen Masseverlusten deutlich reduzieren. Als unterstützende Maßnahme bei der chemischen Bewertung ist dieses Verfahren dennoch sinnvoll.

Für die durchgeführten thermogravimetrischen Messungen wurde eine *Netzsch TG 209 F1 Iris* verwendet. Diese erlaubt die Messung sowohl unter Luft- als auch inerte Stickstoffatmosphäre. Zusätzlich sind Zwischenkonzentrationen stufenlos einstellbar. Die Probenmenge liegt bei allen Analysen im Bereich von 10 - 20 mg, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Außerdem wurde die Probengeometrie innerhalb eines Materials gleichartig gehalten, um Einflüsse von Oberflächen-Volumenverhältnisänderungen zu vermeiden. Der Spülgasstrom wird auf 20 ml/min festgelegt. In diesen Messungen wird primär das Kurzzeitverhalten über die Masseänderung erfasst.

Bei der Verwendung thermoanalytischer Messmethoden besteht zudem die Möglichkeit, die bei der Zersetzung entstehenden Gase mittels einer Ankopplung von spektroskopischen Messmethoden weitergehend zu analysieren. Durch die Analyse dieser Bestandteile ist es möglich, die einzelnen Masseverluststufen der thermogravimetrischen Analyse einzelnen Spaltprodukten zuzuweisen. Hierdurch ist ein indirekter Nachweis der möglichen Strukturänderung des Werkstoffes möglich. Zur Verfügung stand ein Geräteverbund einer *Netzsch STA 449 F1* mit einem *Netzsch Äeolus* Massenspektrometer.

4.4.3 Pyrolyse GC/MS

Die Pyrolyse ist ein thermisches Verfahren zur Bestimmung von Additiven und Polymerbestandteilen in einem Kunststoff. Der Kunststoff wird in einem Platintiegel in einen aufgeheizten Ofen mit inerte Atmosphäre gegeben. Die Temperaturen können dabei zwischen 400 °C und 900 °C liegen, wobei Kunststoffe im unteren Temperaturbereich pyrolysiert werden. Durch die schlagartige Erhitzung des Kunststoffes wird dieser in kleine Molekülsegmente aufgespalten. Die aufgespaltenen, gasförmigen Segmente sind häufig charakteristische Monomerstrukturen des analysierten Kunststoffes.

Die Pyrolyse besteht meist aus mehreren, hintereinander geschalteten Teilanalysen. Eine Teilanalyse wurde mit Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS) durchgeführt. Die Zersetzungsgase werden in die Trennsäule des Gaschromatographen eingeleitet, fraktioniert und mittels eines Massenspektrometers detektiert. So lässt sich die Zusammensetzung des Kunststoffes bestimmen. Die Zuordnung der einzelnen GC/MS-Signale erfolgt über die Zeit. Die verwendete Probenmenge ist sehr gering. Hierdurch kann in kurzer Zeit eine komplette Zersetzung des Materials gewährleistet werden.

Die in dieser Ausarbeitung gezeigten Messungen wurden am Deutschen Kunststoff-Institut (DKI) in Darmstadt durchgeführt. Das hier verwendete Verfahren ist ein kombiniertes Pyrolyse-GC-MS mit einem Pyrolysator *Shimadzu Pyr4A* mit Gaschromatograph *GC-17A* und Massenspektrometer *QP-5000*. Die Trennsäule im GC ist eine *Restek RTX-5 Sil MS* bei der in 30 bis 40 min die Gase fraktioniert werden.

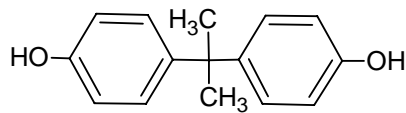
4.5 Untersuchte Epoxidharze

Die untersuchten Epoxidharze werden in der Elektrotechnik als Isolierstoff unter anderem in Automobilanwendungen eingesetzt. Ausgewählt wird eine Vergussmasse, ein Schichtpressstoff sowie eine als rieselfähige Formmasse verarbeitete Formulierung. Jede Variante basiert auf einer anderen Epoxidharzstruktur bzw. auf einem anderen Gemisch von Harz und Härter. Die drei Materialien entsprechen einer repräsentativen Auswahl von Epoxidharzen der elektrischen Isoliertechnik.

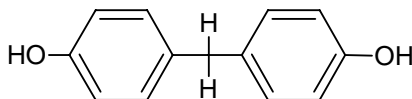
4.5.1 Vergussmasse

Die Vergussmasse ist ein Gemisch aus den zwei Bisphenolarten A und F bzw. deren mit Epichlorhydrin umgesetzten Diglycidylethern. Die dazugehörige Härterrezeptur ist ein Gemisch aus Triethylentetramin und Isophorondiamin (Abb. 4.3). Das aliphatische Amin sorgt für eine hohe Reaktivität des Harzes, welche die Kalthärtbarkeit begünstigt. Die Kombination mit cycloaliphatischen Anteilen erhöht die Topfzeit und damit die mögliche Verarbeitungsdauer [27].

Harzbasis:

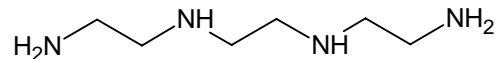


Bisphenol A

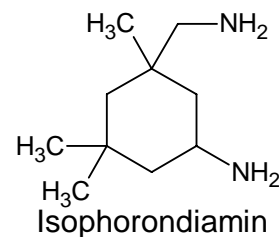


Bisphenol F

Härter:



Triethylentetramin



Isophorondiamin

Abbildung 4.3.: Ausgangskomponenten der Vergussmasse

Die Formulierung ist ein kalthärtendes, lösemittelfreies und ungefülltes System, das sich für den Verguss und das Tränken von Statoren, Rotoren, Magnetspulen und Transformatoren sowie zum Imprägnieren von Kondensatoren eignet. Zusätzlich ist es als Verklebung für verschiedene Werkstoffe verwendbar. Die Masse ist gelblich transparent (Abb. 4.4) und wird für einen Dauergebrauchsbereich von 155 °C klassifiziert [64].

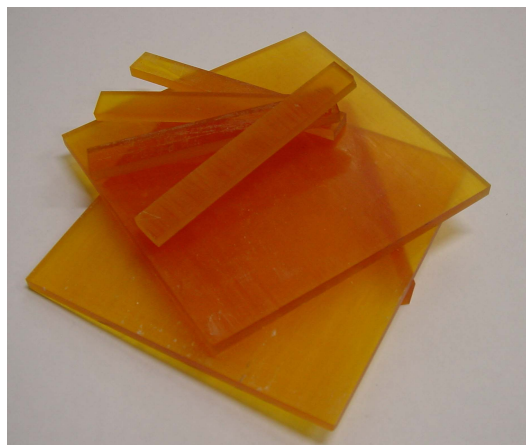


Abbildung 4.4.: Probekörper aus Epoxidharz Vergussmasse

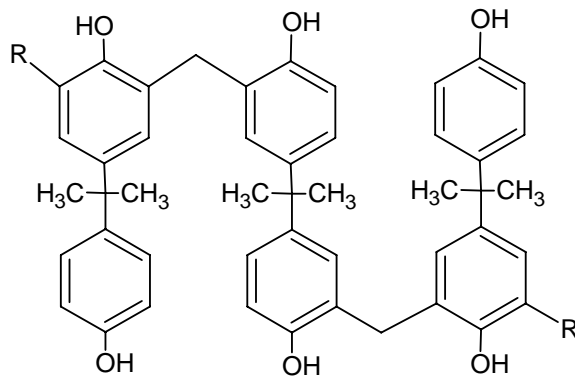
Für die Untersuchungen liegt das Material zur Bestimmung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften in Plattenform vor. Dies dient zur besseren Vergleichbarkeit der Materialien untereinander, auch wenn die in der Praxis angewendeten Dimensionen und Volumenverhältnisse dieser Masse unterschiedlich sind. Für die Prüfung der mechanischen Eigenschaften ist die Probenform notwendig. Die im Anwendungsfall verwendeten Schichtdicken als Klebharz oder

Transformatorverguss sind kleiner als die der Probekörper. Demzufolge ist bei dieser Masse die Oberflächenalterung und die Ausbildung von Oxidschichten ein wesentlicher Faktor bei der Bewertung der Langzeiteigenschaften.

4.5.2 Schichtpressstoff

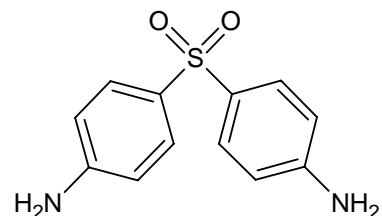
Grundlage für den Schichtpressstoff ist ein Bisphenol A Novolakharz, das mit Diaminodiphenylsulfon gehärtet wird (Abb. 4.5). Die Verwendung eines aromatischen Aminhärters begünstigt die Wärmeformbeständigkeit, sowie die Chemikalienbeständigkeit [27], bewirkt jedoch eine Temperaturlatenz des Vernetzungsprozesses. Das System wird daher heißhärtend verarbeitet. In der vorliegenden Form ist es als Kompositmaterial mit einem 70 %-Anteil von Glasfasergewebelagen formuliert, das im Pressverfahren bei ca. 140 °C hergestellt wird (Abb. 4.6).

Harzbasis:



Bisphenol A Novolak

Härter:



Diaminodiphenylsulfon

Abbildung 4.5.: Ausgangskomponenten des Schichtpressstoffes

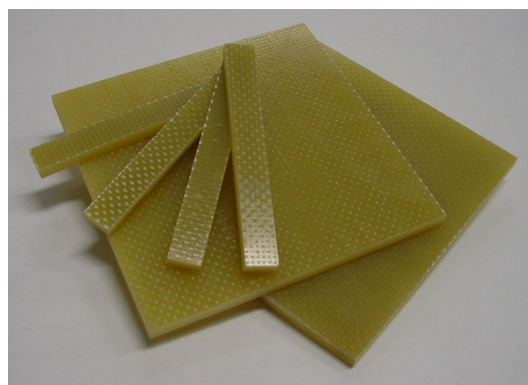


Abbildung 4.6.: Probekörper des Epoxidharz Schichtpressstoff

Diese Kombination erzeugt ein sehr festes Material, das für mechanisch hoch beanspruchte Bauteile in elektrischen Geräten eingesetzt werden kann. Zu den Anwendungsgebieten zählen Gehäuse- und Kleinteile in Elektromotoren, wie Nutverschlusskeile, Zwischenschieber, Nutisolationen, Isolationskappen, Scheibenelemente und sonstige Formteile. In ähnlicher Form werden solche Komposite als Grundmaterial für Leiterplatten eingesetzt. Die Dimensionierung der vor-

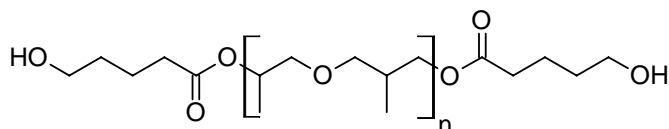
liegenden Platten entspricht anwendungsnahen Verhältnissen. Die Temperaturklasse nach [64] liegt bei 180 °C.

Grundsätzlich ist anzunehmen, dass aufgrund der Bisphenol-Novolak-Struktur diese Formulierung temperaturstabiler ist als die Vergussmasse. Dennoch finden sich auch in der in Abb. 4.5 dargestellten Struktur teilweise Phenol-Ethergruppen, die sich bei der Umsetzung der Grundsubstanz mit Epichlorhydrin an den Hydroxylgruppen der Bisphenole bilden.

4.5.3 Formmasse

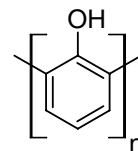
Bei der Formmasse handelt es sich um ein Epoxidharz, das zur Umhüllung von elektrischen und mechanischen Bauteilen, wie Spulen und Widerständen eingesetzt wird, sowie als Bestandteil für Sensorik im Automobilbereich ihren Einsatz findet. Es ist zu ca. 73,5 % mit anorganischen Füllstoffen und Glasfasern gefüllt und in der untersuchten Variante schwarz eingefärbt (Abb. 4.8).

Harzbasis:



Aliphatisches Harz auf Polyesterbasis

Härter:



Phenol-Novolak

Abbildung 4.7.: Ausgangskomponenten der Formmasse

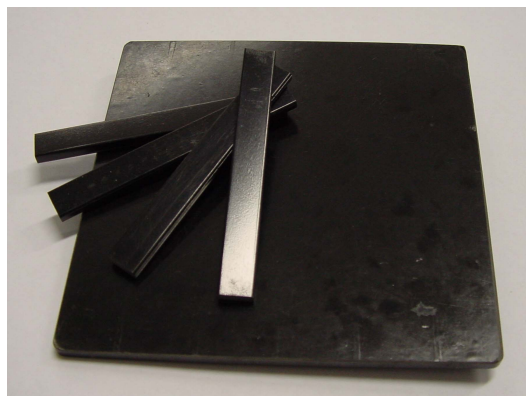


Abbildung 4.8.: Probekörper der Epoxidharz Formmasse

Die Harz-Härterkombination unterscheidet sich von den anderen untersuchten Materialien in der Art, dass das Grundharz nicht aus dem gängigen Bisphenol und Epichlorhydrin aufgebaut ist, sondern aus einem polyesterbasierten aliphatischen Harz besteht (Abb. 4.7). Ebenso wirkt bei der Vernetzung ein Amin lediglich als latenter Katalysator bei erhöhten Temperaturen. Die eigentliche Härterkomponente ist ein hochpolymerer Phenol-Novolak, welcher sich über die Oxiran- und Hydroxylgruppen durch anionische Polymerisation unter Ausbildung von Ethergruppen mit dem Grundharz vernetzt. Es ergibt sich aus chemischer Sicht eine hohe Anzahl an langkettigen Kohlenwasserstoffsegmenten und Ethergruppen, sowie thermisch hochstabile Kettensegmenten von ortho-Kresol.

Das Gesamtsystem ist heißhärtend und wird im Spritzguss- oder im Pressverfahren bei Prozesstemperaturen von ca. 180 °C verarbeitet. Die Dauergebrauchstemperatur wird nach Herstellerangabe auf 180 °C klassifiziert.

4.5.4 Vergleich der strukturellen Zusammensetzung mit ATR-IR Spektroskopie

Die Analyse der drei Epoxidharze im ungealterten Zustand mittels ATR-IR-Spektroskopie zeigt die Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Netzwerke auf (Abb. 4.9).

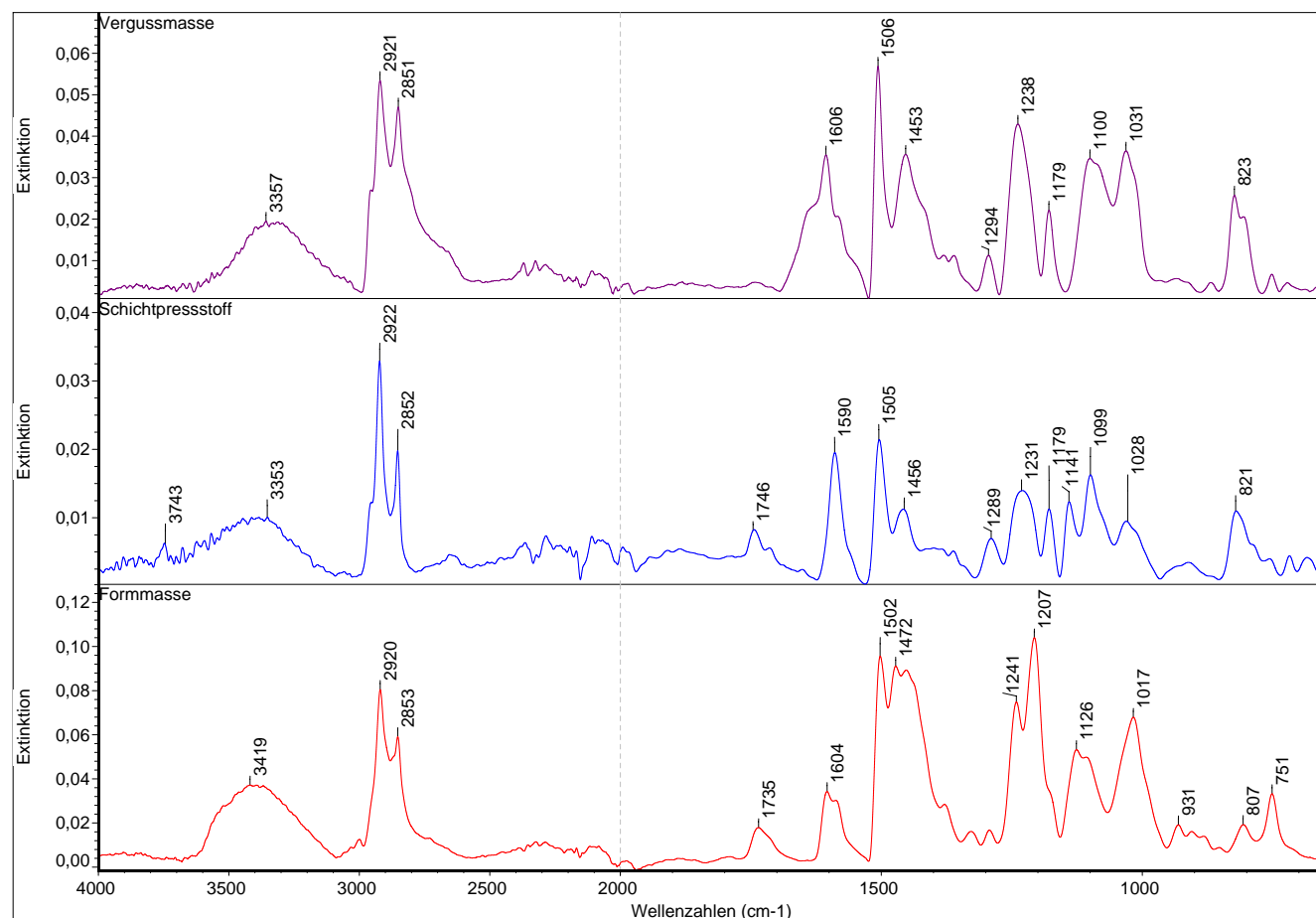


Abbildung 4.9.: ATR-IR Spektrum der ungealterten Epoxidharze

Die deutlichsten Unterschiede, die aus den Spektren gelesen werden können sind im Folgenden aufgezeigt:

- Vergussmasse und Schichtpressstoff zeigen einen höheren Anteil an Phenol (Bereich von 3030 und 820 cm^{-1}).
- Die Vergussmasse zeigt die höchste Intensität an Amingruppen (1600 bis 1680 cm^{-1}). Tertiäre Amine sind stark oxidationsanfällig [52, 84]. Zudem sind Banden in diesem Bereich Hinweis auf ungesättigte Kohlenstoffdoppelbindungen.
- Formmasse und Schichtpressstoff besitzen Carbonylgruppen (1730 bis 1750 cm^{-1}) als Hinweis für Estergruppen. Diese sind thermisch stabil.

-
- Die Formmasse zeigt den höchsten Anteil an Ethergruppen (1000 bis 1250 cm^{-1}). Diese sind oxidationsstabil aber thermisch spaltbar.
 - Die Bande im Bereich 1140 cm^{-1} beim Schichtpressstoff zeigt das thermisch stabile Schwefeldioxid.

Die Analyse zeigt, dass in Bezug auf die thermische und thermo-oxidative Stabilität der drei untersuchten Harze Unterschiede zu erwarten sind. Dabei ist von Interesse, inwieweit sich bestimmte Strukturen auf die Langzeitstabilität auswirken und einen gezielten Einfluss auf bestimmte Werkstoffeigenschaften haben.

Die Bestimmung der Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre ist im folgenden Kapitel aufgezeigt. Diese bilden die Grundlage für die Abschätzung der Langzeitbeständigkeit der untersuchten Epoxidharze. Auf Basis der Kennwertbestimmungen werden Hinweise und Hypothesen für die damit verbundenen strukturellen Änderungen abgeleitet, die anschließend durch thermische Analysen bestätigt werden. Ziel ist die Modellbildung eines Zusammenhangs von Werkstoffänderungen zu chemischen Degradationsprozessen.



5 Bestimmung der thermischen Langzeitstabilität durch Einlagerungsversuche

5.1 Ermittlung mechanischer Kennwerte

Die mechanischen Kennwerte eines Werkstoffs sind ein maßgebliches Kriterium bei der Bewertung von alterungsbedingten Änderungen. Für Duroplaste bilden sie die beste Grundlage zur Bewertung der inneren Struktur des Polymernetzwerkes und geben in erster Näherung ohne aufwändige Analyseverfahren eine Abschätzung über den Alterungszustand. Die Festigkeit und Härte sind bei Epoxidharzen die aussagefähigsten Kriterien. Die Zähigkeit bzw. Verformungsfähigkeit ist bereits im Neuzustand äußerst gering und somit als Kriterium ungeeignet. Der Einfluss von Sauerstoff auf die mechanische Langzeitstabilität bei erhöhten Temperaturen wird mittels der ausgewählten Prüfkriterien in diesem Kapitel beschrieben.

5.1.1 Bestimmung der Biegefestigkeitsänderung bei Langzeitlagerung

Die Biegefestigkeit als mechanische Kenngröße ist bei dickwandig ausgeführten Isolierstoffen für Abdeckungen und Gehäuseanwendungen als relevantestes Kriterium der langzeitigen Einsatzfähigkeit zu bewerten. Die mechanische Festigkeit hängt vom inneren Zustand der Werkstoffstruktur ab. Oberflächeneffekte, wie Schmutz, Kerben oder Riefen spielen eine untergeordnete Rolle, so dass die Degradation im Kern des Isolierstoffs maßgeblich das Messergebnis bestimmt.

Zu Beginn der Einlagerung wurden die Ausgangswerte der Biegefestigkeit an ungealterten Probekörpern geprüft. Diese Werte dienen als Bezugs-kriterium von 100 %, um den prozentualen Abfall der Biegefestigkeit über die Lagerungsdauer zu ermitteln. Die Ausgangswerte der drei Isolierstoffe sind in Tab. 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1.: Ausgangswerte der Biegefestigkeit

	Biegefestigkeit in N/mm ²
Vergussmasse	86
Formmasse	110
Schichtpressstoff	510

Der Schichtpressstoff hat mit Abstand den höchsten Wert. Dies ist auf die Verstärkung des Harzes mit Glasfaserlagen zurückzuführen. Es bildet sich kein durchgängiger Bruch während der Prüfung aus, sondern es zeigt sich ein für Faser-Kunststoffverbunde typisches Verhalten eines kombinierten Faser-Matrix-Bruches, bei dem sowohl Fasern als auch Harz teilweise versagen.

Ausgeprägte Delaminationen sind nicht zu erkennen, was für eine gute Faser-Matrix Haftung spricht.

Die Formmasse zeigt bei Bruch ein vollständig sprödes Versagen ohne erkennbare Durchbiegung. Die Vergussmasse ist im ungealterten Zustand flexibel und zeigt Bruchdehnungswerte im Bereich von ca. 5 - 10 %, sowie ein teilduktilen Bruchbild. Hierauf wird im Rahmen der Bruchbildanalyse in Kapitel 6.3 näher eingegangen.

Vergussmasse

Die Darstellung des Verlusts der Biegefestigkeit nach [6] in Luft (Abb. 5.1 links) zeigt, dass das Abbauverhalten mit der Einlagerungstemperatur leicht in Bezug auf die Steigung des Werteabfalls differiert.

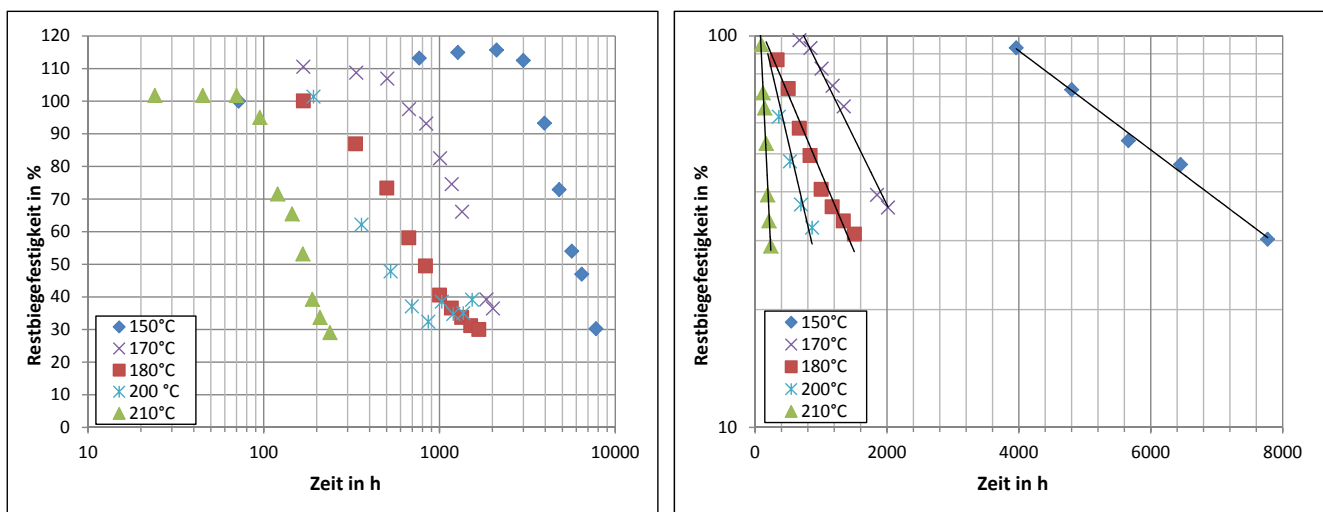


Abbildung 5.1.: Verlust der Biegefestigkeit der Vergussmasse über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion erster Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Luftatmosphäre

Auffällig ist der bei 150 °C und 170 °C auftretende Zuwachs der Biegefestigkeit auf bis zu 116 % vom Ausgangswert. Entsprechend der Untersuchungen nach [7] und [67] ist dieser Effekt auf eine Nachvernetzungsreaktion der Vergussmasse zurückzuführen. Ein Eigenschaftsverlust ist bei 150 °C erst nach ca. 3 000 h detektierbar. Oberhalb 180 °C ist keine Erhöhung der Biegefestigkeit zu erkennen.

Für die reaktionskinetische Beschreibung des Abbaus werden die Werte des Abbauverhaltens oberhalb des Ausgangswertes nicht berücksichtigt, da diese dem chemischen Ansatz der Konzentrationsänderung über der Zeit widersprechen. Die lineare Darstellung erfolgt erst bei Unterschreitung der 100 % Marke für den Eigenschaftswert, so dass einige Messpunkte in dieser Auftragung nicht berücksichtigt werden. Dies trifft bei den Einlagerungstemperaturen von 150 °C und 170 °C, sowie dem ersten Messpunkt bei 180 °C zu.

Mittels einer Reaktion erster Ordnung ist eine Linearisierung des Biegefestigkeitsverlusts durchführbar (Abb. 5.1 rechts). Die Regressionsrechnung ergibt für alle Temperaturen Bestimmtheitsmaße der Ausgleichsgeraden mit den Messpunkten zwischen 0,96 und 0,99. Der Abbau der Biegefestigkeit scheint somit von einem dominanten Mechanismus bestimmt zu werden.

Die Auftragung der Messpunkte über den Eigenschaftsverlauf unter Stickstoff zeigt keinen Werteanstieg zu Beginn der Einlagerung. Die unter Luftatmosphäre gezeigten Nachvernetzungseffekte, die eine Erhöhung der Biegefestigkeit bewirken, sind unter inerten Bedingungen nicht zu beobachten. Dementsprechend ist abzuleiten, dass die beobachtete Nachvernetzung oxidationsinduziert stattfindet (Abb. 5.2 links). Für alle Temperaturen ist in Stickstoff unter 40 % Restbiegefestigkeit ein verlangsamer Abbau festzustellen. Die Auftragung im Maßstab nach zweiter Ordnung führt zu einer linearisierten Auftragung bei allen untersuchten Temperaturen (Abb. 5.2 rechts).

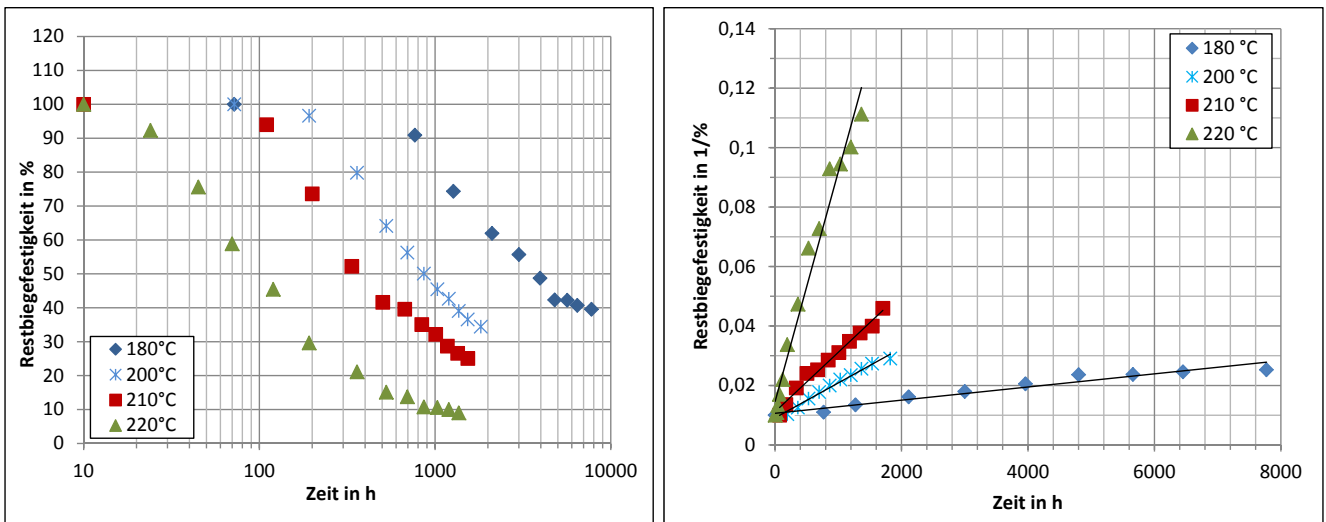


Abbildung 5.2.: Verlust der Biegefestigkeit der Vergussmasse über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion zweiter Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Stickstoffatmosphäre

Die Bestimmtheitsmaße der einzelnen Kurven liegen mit 0,986 bis 0,993 höher als unter Luftatmosphäre. Es zeigt sich, dass der Eigenschaftsabbau von mehr als einem Mechanismus getrieben wird. Auf Grundlage der gewählten Reaktionsordnung sind dies zwei parallel laufende Mechanismen, die unter Stickstoff auftreten. Diese sind zudem temperatur- und zeitabhängig, was aus dem beobachteten Knick im Verlauf der Eigenschaftsabnahme zu entnehmen ist.

Formmasse

Der Abbau der Biegefestigkeit der Formmasse zeigt in der Auftragung mit logarithmischer Zeitachse wie die Vergussmasse einen temperaturabhängigen Eigenschaftsabbau über die Zeit (Abb. 5.3 links). Wesentlichster Unterschied ist im Vergleich, dass die Formmasse unter oxidativen Bedingungen keinen Anstieg der Biegefestigkeit zu Beginn der Einlagerung erkennen lässt. Die bei der Vergussmasse nachgewiesenen oxidativ induzierten Nachvernetzungsvorgänge sind bei der Formmasse nicht zu finden.

Durch Übertrag in die reaktionskinetische Darstellung ergibt sich, dass der Abbau durch eine Reaktion nullter Ordnung beschreibbar ist (Abb. 5.3 (rechts)). Die Bestimmtheitsmaße der Geraden liegen je nach Temperatur bei 0,95 bis 0,993.

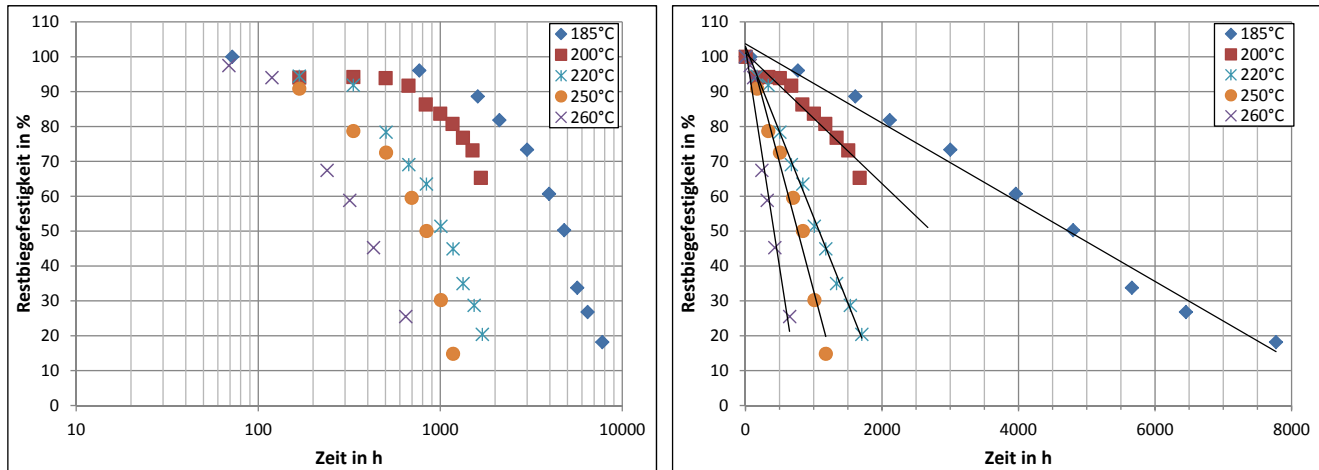


Abbildung 5.3.: Verlust der Biegefestigkeit der Formmasse über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion nullter Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Luftatmosphäre

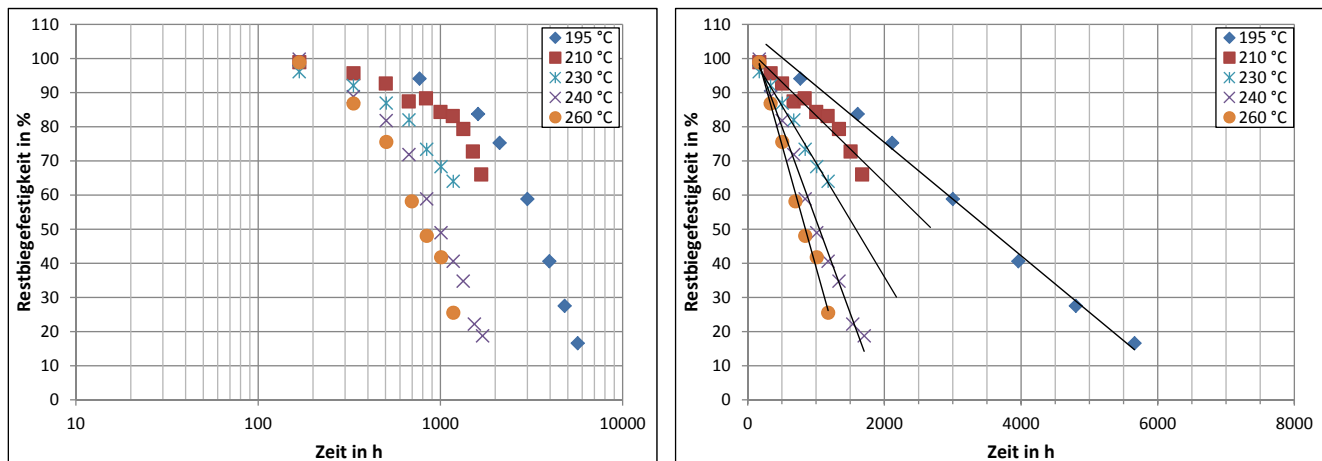


Abbildung 5.4.: Verlust der Biegefestigkeit der Formmasse über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion nullter Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Stickstoffatmosphäre

Das Abbauverhalten der Formmasse bei Einlagerung in Stickstoffatmosphäre zeigt eine deutliche Ähnlichkeit zu den Vergleichsmessungen dieses Harzes unter Luftatmosphäre (Abb. 5.4 links). Dies bestätigt sich durch die Zuordnung der Reaktionsordnung des Eigenschaftsabbaus entsprechend nullter Ordnung. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsrechnung bei 210 °C ergibt einen Wert von 0,952. Bei allen anderen Einlagerungstemperaturen erreichen sie einen Wert über 0,99 (Abb. 5.4 rechts).

Die Zuordnung der gleichen Reaktionsordnung unabhängig der Einlagerungsatmosphäre gibt einen Hinweis darauf, dass das Abbauverhalten der Formmasse weniger oxidativ beeinflusst wird als bei der Vergussmasse. Der Vergleich auf Basis des Lebensdauergesetz gibt hierüber Aufschluss.

Auf Grundlage der Zusammensetzung des Schichtpressstoffes ist durch den hohen Anteil an Glasfasergewebe und dessen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften anzunehmen, dass die Beschreibung der Biegefestigkeitsabnahme nicht rein auf chemische Zusammenhänge zurückzuführen ist, sondern die Wechselwirkung von Gewebe und Matrix die Änderung der Biegefestigkeit deutlich beeinflusst.

Der Abbau der Biegefestigkeit, der während der Einlagerung beobachtet werden kann, zeigt abhängig von der gewählten Temperatur ein von den anderen untersuchten Epoxidharzvarianten abweichendes Bild (Abb. 5.5 links).

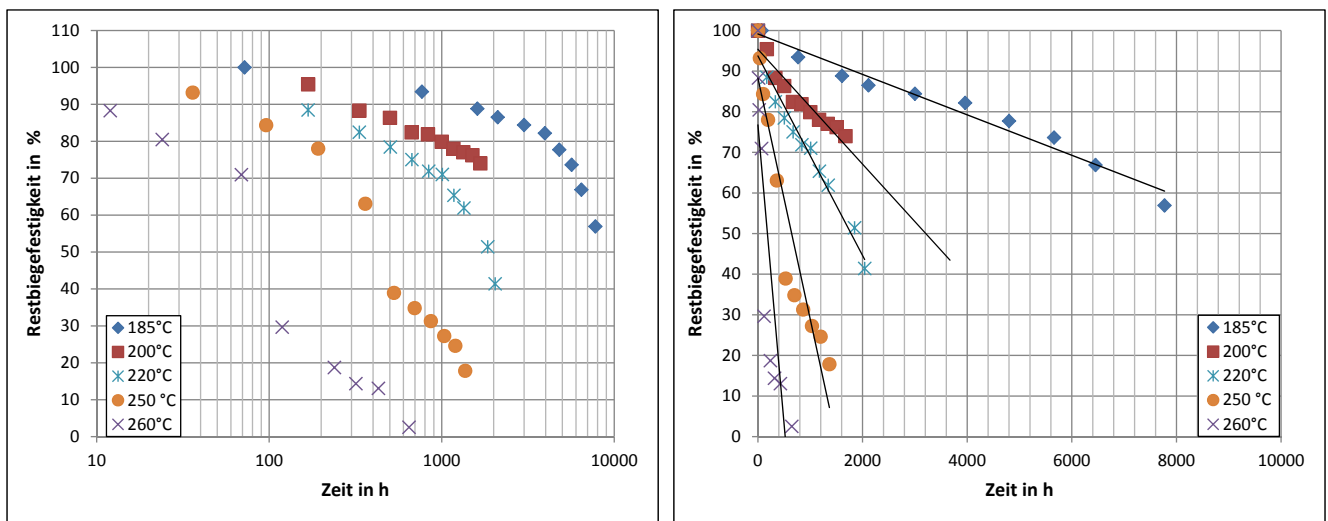


Abbildung 5.5.: Verlust der Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion nullter Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Luftatmosphäre

Ein Anstieg der Werte zu Beginn der Einlagerungsperioden ist bei keiner Temperatur zu verzeichnen, so dass der Einfluss von Nachvernetzungeffekten zu vernachlässigen ist. Bei Einlagerungstemperaturen ab 250 °C zeigt sich ein rapider Abfall der Biegefestigkeit über die Zeit. Der Eigenschaftswert fällt dabei auf nahezu 0 %. An den Probekörpern können hierbei deutliche Delaminationen der Glasfaserlagen beobachtet werden, wodurch die Tragfähigkeit und Festigkeit des Schichtpressstoffes beeinträchtigt wird. Bei Temperaturen unterhalb von 240 °C weist der Faser-Matrix-Verbund diese Ablösungserscheinungen nicht auf.

Mittels einer Reaktion nullter Ordnung lassen sich innerhalb des geprüften Temperaturbereichs alle Abbaukurven beschreiben (Abb. 5.5 rechts). Die Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsrechnung erreichen Werte von 0,92 bis 0,98.

Durch Entzug der oxidativen Umgebung wird das Abbauverhalten der Biegefestigkeit verändert. Dies zeigt sich in der Auftragung mit logarithmischer Zeitachse (Abb. 5.6 links). Bei allen Temperaturen schreitet der Eigenschaftsverlust zunächst langsam fort und geht insbesondere bei den höheren Einlagerungstemperaturen von 250 °C und 260 °C in einen zunehmend steilen Abfall der Biegefestigkeit über. Der Knickpunkt in der Abbaugeschwindigkeit liegt im Bereich von ca. 90 % bis 95 % Resteigenschaft und verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu niedrigeren Restwerten. Es ergibt sich ein Eigenschaftsabbau einer Reaktion erster Ordnung für alle Temperaturen (Abb. 5.6 rechts).

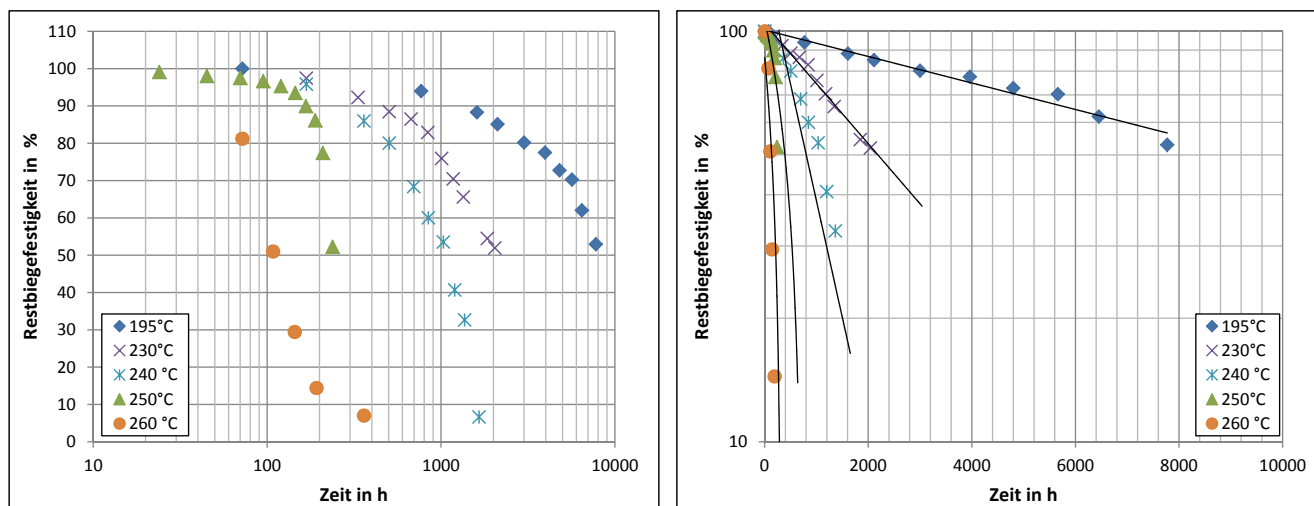


Abbildung 5.6.: Verlust der Biegefestigkeit des Schichtpresstoffes über die Zeit dargestellt auf logarithmischer Zeitachse (links) und als Reaktion erster Ordnung (rechts) bei Einlagerung in Stickstoffatmosphäre

Für zwei Temperaturen ergeben die Ausgleichsgeraden Bestimmtheitsmaße von über 0,99. Der niedrigsten Werte liegen im Bereich von 0,923 bis 0,943. Die leicht progressive Biegung dieser Abbaukurven zeigt, dass sich dieser Wert nicht durch Streuungen der Messwerte ergibt, sondern der Abbau des Schichtpresstoffes bei langsamer Degradation unter Stickstoff nicht vollständig einer Reaktion erster Ordnung zugeordnet werden kann. Aufgrund der Kurvencharakteristik ist die reale Reaktionsordnung kleiner als eins. Entsprechend der Reaktionskinetik sind derartige Ordnungen für organische Reaktionen nicht unüblich und kommen in vielerlei Ausprägungen vor [37, 52, 85]. Da eine linearisierte Darstellung nur mit ganzzahligen Reaktionsordnungen möglich ist, wird die veranschlagte Reaktion erster Ordnung für die Beschreibung herangezogen.

5.1.2 Ermittelte Reaktionsordnungen der Biegefestigkeitsabnahme

Die Betrachtung der Biegefestigkeitsänderung zeigt, dass eine allgemeingültige Aussage über die thermische und thermo-oxidative Langzeitstabilität von Epoxidharzen nicht gegeben werden kann. Der Vergleich der ermittelten Reaktionsordnungen des Abbaus zeigt, dass die Degradation im Langzeitbereich in Abhängigkeit der verwendeten Harzformulierung sowohl von rein thermischen als auch thermo-oxidativen Mechanismen bestimmt werden. Dies geschieht in Abhängigkeit der Harzstruktur in unterschiedlichen Gewichtungen (Tab. 5.2).

Tabelle 5.2.: Reaktionsordnungen des Biegefestigkeitsverlusts der untersuchten Epoxidharze

	Vergussmasse	Schichtpresstoff	Formmasse
Luft	1. Ordnung	0. Ordnung	0. Ordnung
Stickstoff	2. Ordnung	1. Ordnung	0. Ordnung

Die Formmasse zeigt unabhängig der Einlagerungsatmosphäre keine Änderung der Reaktionsordnung. In beiden Fällen läuft sie entsprechend der nullten Ordnung ab. In Kombination mit der Erkenntnis, dass sich die Langzeitkennwerte ebenfalls kaum unterscheiden, lässt dies

den Schluss zu, dass die Mechanismen, welche die Langzeitbeständigkeit dominieren vorwiegend thermisch verursacht werden. Ein anderes Bild zeigt sich beim Schichtpressstoff und der Vergussmasse. Es bestätigt sich die Zuteilung der Reaktionsordnung mit den beobachteten Alterungsgeschwindigkeiten. Die Anwesenheit von Sauerstoff bewirkt eine Verschiebung der Reaktionsordnung zu einem niedrigeren Wert. Dies zeigt, dass die vorherrschende Oxidationsanfälligkeit dieser Harz-Härterkombinationen. Durch Entzug des Einflusses von Sauerstoff wird der Abbau durch Wechselwirkungen innerhalb der Struktur beherrscht.

Es zeigt sich im Gesamtbild eine gute Korrelation mit den veranschlagten ganzzahligen Reaktionsordnungen. Die Annahme, dass auf Grund der hohen Komplexität der Netzwerkstruktur und den daraus entstehenden potenziellen Wechselwirkungen die Reaktionsordnung nicht ganzzahlig vorliegt, kann mit dem angewendeten empirischen Ansatz widerlegt werden. Die ermittelten Bestimmtheitsmaße aus der linearen Regressionsrechnung bestätigen dieses Ergebnis. Dies bedeutet, dass ungeachtet von anderen ablaufenden Mechanismen, die für die Biegefestigkeitsänderung relevanten Mechanismen in ihrer Anzahl gering sind.

5.1.3 Beschreibung der Biegefestigkeitsänderung durch das Lebensdauergesetz

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluss von Sauerstoff auf die Änderung der Biegefestigkeit beschrieben und für jedes der untersuchten Epoxidharze ein individueller Charakter des Abbauverhaltens ermittelt. Auf Basis des nach Gl. 2.16 beschriebenen Lebensdauergesetzes werden die Epoxidharze in Bezug auf ihre Dauereinsatztemperatur gegenübergestellt. Als Einsatzzeit werden 8 000 h veranschlagt, da dies dem Maximalwert der für Automobilanwendungen geforderten Lebensdauer entspricht [7].

Aus den mittels der benannten Reaktionsordnungen abgeleiteten Biegefestigkeitsverläufen erfolgt die Beschreibung durch die linearisierte Auftragung des Lebensdauergesetz an den Epoxidharzen. Die Schrittweite des herangezogenen Grenzwertes für die Auftragung wird auf 10 % festgelegt. So entsteht eine Kurvenschar von Lebensdauergeraden in Abhängigkeit des Grenzwertes. Die Berechnung der Geraden erfolgt durch eine lineare Regression der Zeit und Temperaturwerte. Anhand der ermittelten Eigenschaftsrestwerte erfolgt die Auftragung für jedes Epoxidharz innerhalb der in Tab. 5.3 dargestellten Wertebereiche.

Tabelle 5.3.: Wertebereich der Restbiegefestigkeit zur Erstellung der Lebensdauergeraden

	obere Grenze	untere Grenze
Vergussmasse	90 %	30 %
Schichtpressstoff	90 %	40 %
Formmasse	90 %	10 %

In den Abb. 5.7 bis 5.9 sind die linearisierten Kurvenscharen für die drei untersuchten Epoxidharze bei Einlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts) dargestellt. Es fällt auf, dass die Verhältnisse der Geradensteigungen zueinander in Abhängigkeit des Harzes und der Einlagerungsatmosphäre unterschiedlich sind. Die Vergussmasse und der Schichtpressstoff zeigen bei Einlagerung in Stickstoff eine Aufspreizung der Geraden zueinander. In Luftatmosphäre laufen bei der Vergussmasse die Geraden aufeinander zu. Bei der Formmasse ist dies bei beiden Atmosphären zu beobachten. Beim Schichtpressstoff verlaufen die Lebensdauergeraden bei Luftalterung annähernd parallel.

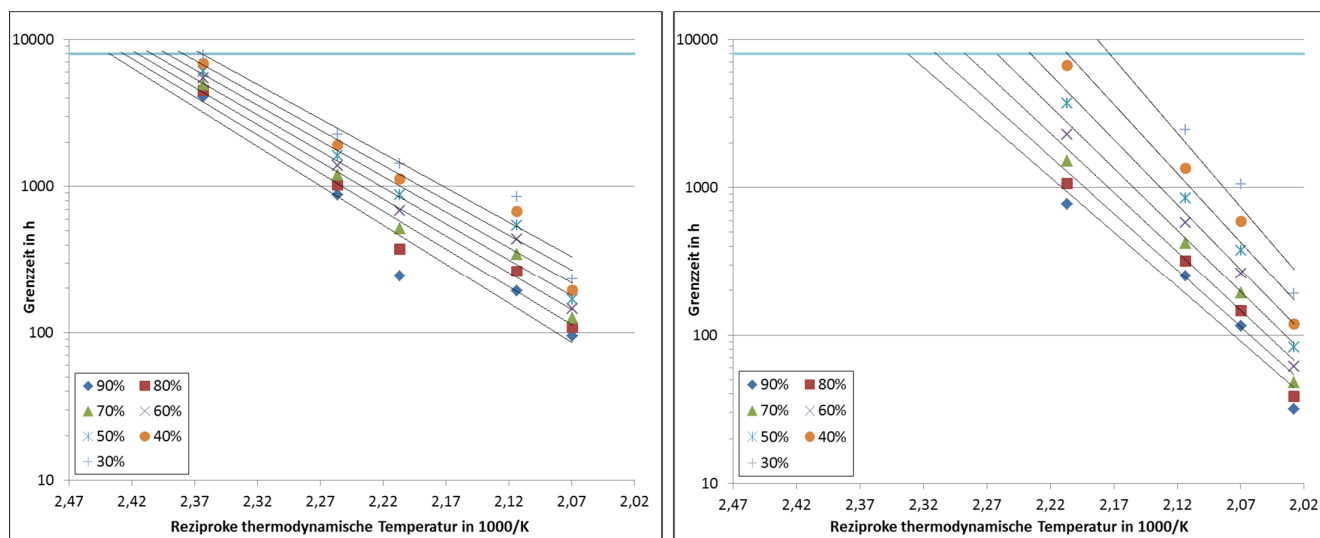


Abbildung 5.7.: Kurvenschar der Extrapolationsgeraden der Biegefestigkeitsabnahme von Vergussmasse in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

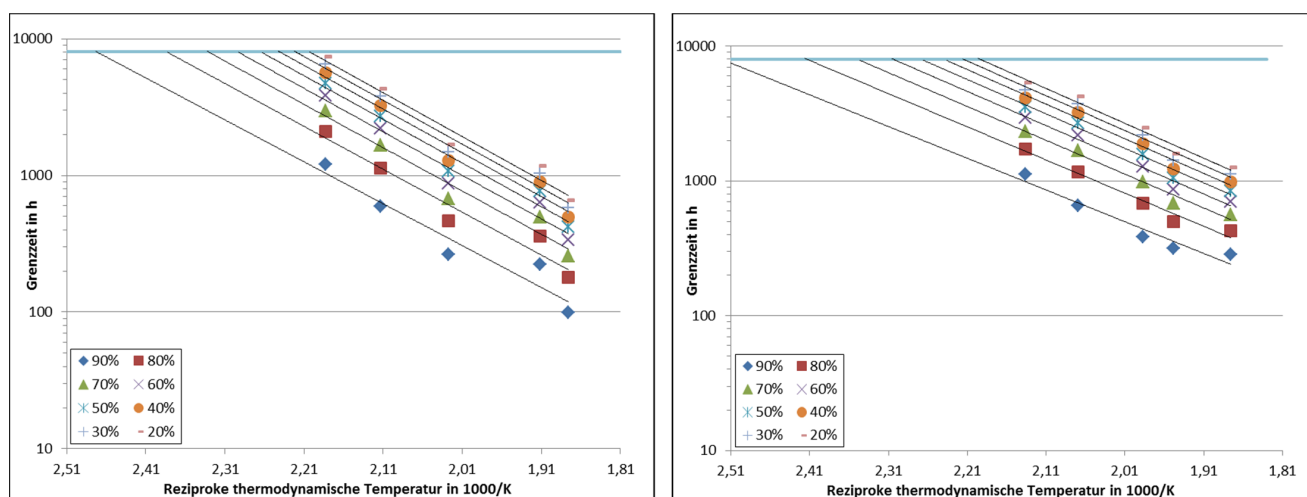


Abbildung 5.8.: Kurvenschar der Extrapolationsgeraden der Biegefestigkeitsabnahme der Formmasse in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

Ausgedrückt über das Halbzeitintervall ergeben sich die in Tab. 5.4 dargestellten Differenzen zwischen dem Verlauf bei 90 % und 40 % Restbiegefestigkeit. Aufgetragen ist die prozentuale Abweichung vom 90 %-Wert. Aus diesen Temperaturdifferenzen ergibt sich, dass der Abbau der Biegefestigkeit deutlich von der Einlagerungsatmosphäre und der Struktur des Epoxidharzes abhängt.

Auf Basis der Beschreibungsmethoden der Reaktionskinetik lassen sich weitere Aspekte ableiten. Die Änderung des Halbzeitintervalls entspricht einer Änderung der scheinbaren Aktivierungsenergie für den Abbaumechanismus der Biegefestigkeit. Die Betrachtung derartiger Zusammenhänge ist für Kurzzeitmessungen zur Zersetzungskinetik von Polymeren beschrieben und auf die hier erzielten Ergebnisse anwendbar [37, 86–88]. Thermokinetische Methoden wie die Friedman-Analyse lassen aus einer analogen Betrachtung bei thermoanalytischen Messungen dies ebenfalls zu [89–91].

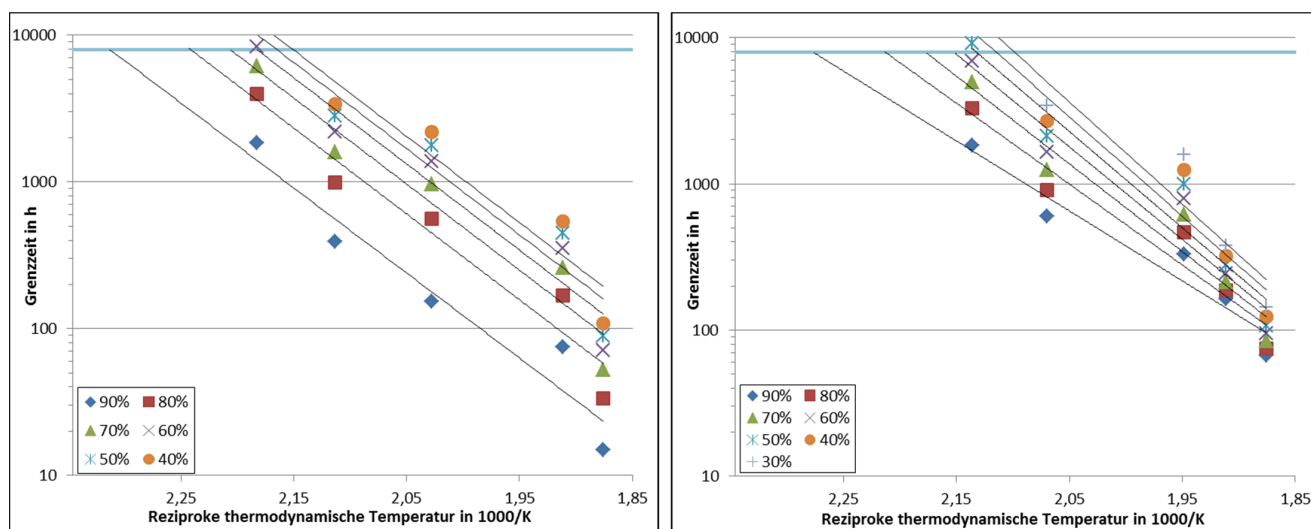


Abbildung 5.9.: Kurvenschar der Extrapolationsgeraden der Biegefestigkeitsabnahme des Schichtpresstoffes in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

Tabelle 5.4.: Prozentuale Temperaturdifferenz der Halbzeitintervalle zwischen 90 % und 40 % Restbiegefestigkeit

	Luft	Stickstoff
Vergussmasse	26 %	-9,5 %
Schichtpresstoff	1 %	-19,5 %
Formmasse	21 %	21,6 %

Durch die Änderung der Aktivierungsenergien über den Verlauf der Biegefestigkeitsabnahme zeigt sich, dass die Epoxidharze zumeist keinem Mechanismus n-ter Ordnung folgen. Lediglich der Schichtpresstoff zeigt bei Luftlagerung ein der n-ten Ordnung ähnliches Abbauverhalten. Die Vergussmasse und der Schichtpresstoff zeigen unter inerten Lagerungsbedingungen eine Verlangsamung des Abbauprozesses. Der Abbau erfolgt einem durch Diffusion kontrollierten Reaktionsmechanismus. Bestimmender Faktor ist dabei die Diffusionsrate der im Netzwerk gebundenen Bruchstücke aus der Struktur. Die im Schichtpresstoff eingebrachten Glasfasern reduzieren diese zusätzlich.

Die Verringerung der scheinbaren Aktivierungsenergie ist der Indikator für eine autokatalytisch getriebene Reaktion, die über die Zeit schneller abläuft. Dies trifft für die Vergussmasse in Luft und die Formmasse grundsätzlich zu. Einflussfaktor ist der angreifende Sauerstoff, der zur Radikalbildung und Autooxidation führt. Bei Einlagerung in Stickstoff ist der Einfluss von Umgebungssauerstoff jedoch auszuschließen, so dass die Beschleunigung der Reaktion durch andere Faktoren hervorgerufen wird.

Die Komplexität des Abbauprozesses geht über die Beschreibungsmöglichkeiten des einfachen Arrheniusansatz hinaus. Dies wird durch die geringen Bestimmtheitsmaße der linearen Regressionsrechnung mit Werte von 0,92 bis 0,95 bestätigt. Eine Interpolation über eine gekrümmte Lebensdauerkurve führt zu besseren Korrelationen, ermöglicht allerdings keine Extrapolation in einen erweiterten Zeitbereich ohne entsprechende Stützstelle. Daher ist die Ermittlung eines Temperaturindex für 20 000 h auf Basis der ermittelten Ergebnisse nicht zielführend. Daher wird ein alternativer Temperaturindex bestimmt, der den Zeitbereich von 8 000 h abbildet.

5.1.4 Bestimmung des Temperaturindex der Biegefestigkeitsabnahme

Die Auftragung der Temperaturindices für 8 000 h in Abhängigkeit des Grenzwertes der Restbiegefestigkeit zeigt für die drei Epoxidharze ebenfalls einen individuellen Charakter (Abb. 5.10 bis 5.12). Diese bestätigen die Betrachtungen aus der Analyse der Lebensdauergeraden.

Die Vergussmasse zeigt eine hohe Anfälligkeit für oxidativen Abbau, der mit zunehmendem Eigenschaftsverlust stärker wird. Bereits bei 90 % Restwert zeigt sich mit 137 °C (Luft) zu 156 °C (Stickstoff) eine Differenz von 19 °C. Bei 40 % liegt diese Differenz bei 33 °C (147 °C zu 180 °C). Beim Schichtpressstoff ist für beide Atmosphären ein gleichartiger mit abnehmendem Grenzwert progressiver Werteverlauf zu erkennen. Die Differenz zwischen den Temperaturindices liegt zwischen 8 °C bei 90 % und 9 °C bei 40 % und ist annähernd konstant. Der resultierende Temperaturindex ist unter inerten Bedingungen höher. Die Abhängigkeit der thermischen Beständigkeit von oxidativen Faktoren ist bezogen auf die Biegefestigkeit geringer als bei der Vergussmasse.

Die Stabilität der Faser-Matrix-Haftung hat hierbei einen stärkeren Einfluss als der Zustand des Harzes. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Ablösungserscheinungen bei hohen Temperaturen die Biegefestigkeit reduzieren und Nachvernetzungseffekte des Harzes mit einer einhergehenden Erhöhung der Biegefestigkeit nicht nachgewiesen werden können.

Die Formmasse zeigt ein abweichendes Bild. Die Temperaturindices der beiden Atmosphären liegen dicht beeinander. Die Werte sind bis 40 % Restbiegefestigkeit für Luft höher als für Stickstoff. So ergibt sich für 90 % Restbiegefestigkeit ein Wert von 131 °C (Luft) zu 123 °C (Stickstoff). Mit abnehmendem Grenzwert gleichen sich diese Werte an, so dass bei 50 % für beide Atmosphären ein Wert von 168 °C erreicht wird. Unterhalb dieses Grenzwertes liegen die Stickstoffwerte bis ca. 2 °C höher als die Vergleichswerte unter Luft. Der Verlauf des Temperaturindexanstiegs ist für beide Atmosphären ähnlich.

Es ist nachfolgend zu klären, ob das thermische Langzeitverhalten der Formmasse unter Stickstoff grundsätzlich schlechter ist als unter Luft oder ob dies auf die Methode der Extrapolation zurückzuführen ist. Die Auftragung der Lebensdauergeraden zeigt für den Grenzwert von 50 % eine Erklärung für die Abweichung der Temperaturindices (Abb. 5.13 rechts).

Für alle erfassten Einlagerungszeiten bei den jeweiligen Temperaturen liegen die Werte der Stickstoffeinlagerungen höher als unter Luftatmosphäre. Dies korreliert mit den aus der Literatur bekannten Verhaltensweisen und den Ergebnissen aus der Prüfung der Vergussmasse. Die Formmasse unterscheidet sich in einem wesentlichen Punkt von diesem Verhalten. Während die Lebensdauergerade der Vergussmasse unter inerten Bedingungen eine größere Steigung aufweist als unter oxidativem Einfluss, ist bei der Formmasse das Gegenteil zu erkennen.

Durch den Vergleich der aufgetragenen Eigenschaftskurven lässt sich dies anschaulich zeigen. In Abb. 5.13 (links) wird der Biegefestigkeitsverlust bei 185 °C und 260 °C in Abhängigkeit der Atmosphäre aufgetragen.

Die Werte bei 260 °C zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Atmosphäre. Die unter Luft eingelagerten Proben altern schneller als die gleichartigen Proben unter Stickstoff. Der beispielhaft herausgezogene Grenzwert von 50 % wird unter Luft bereits nach ca. 400 h erreicht, während unter inerten Bedingungen dieser Wert erst nach über 800 h erreicht wird. Dies entspricht mehr als einer Verdoppelung der thermischen Beständigkeit bei dieser Temperatur. Im Vergleich hierzu liegen die Abbaukurven der Einlagerungstemperatur von 185 °C annähernd übereinander. Ein Unterschied im Abbau in Abhängigkeit der Atmosphäre ist nicht zu festzustellen.

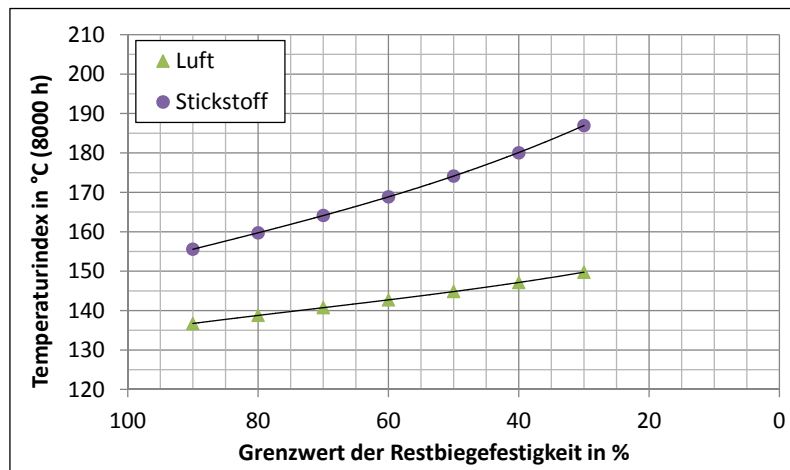


Abbildung 5.10.: Temperaturindices für 8 000 h der Biegefestigkeit der Vergussmasse in Abhängigkeit der Einlagerungsatmosphäre für einen Grenzwertbereich von 30 bis 90 %

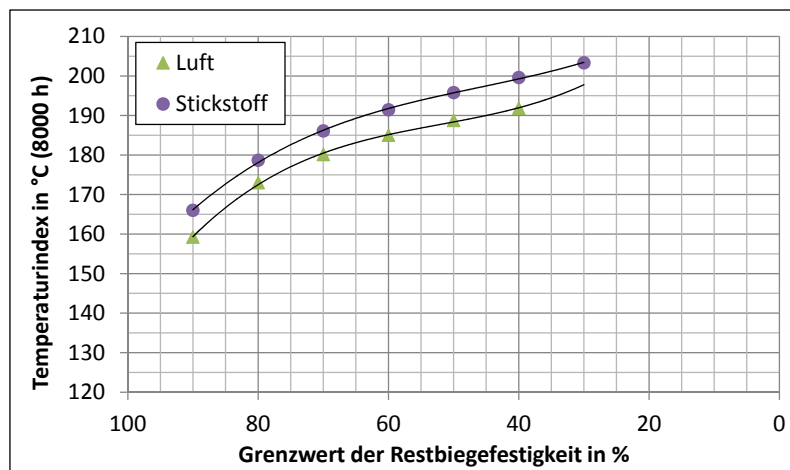


Abbildung 5.11.: Temperaturindices für 8 000 h der Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes in Abhängigkeit der Einlagerungsatmosphäre für einen Grenzwertbereich von 30 bis 90 %

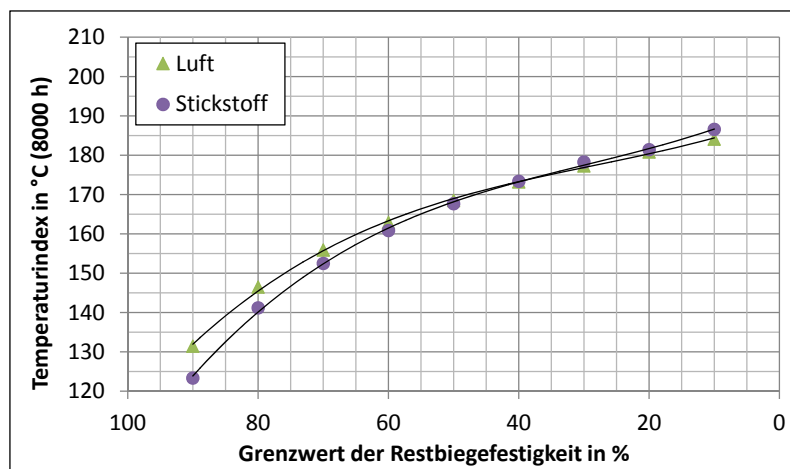


Abbildung 5.12.: Temperaturindices für 8 000 h der Biegefestigkeit der Formmasse in Abhängigkeit der Einlagerungsatmosphäre für einen Grenzwertbereich von 10 bis 90 %

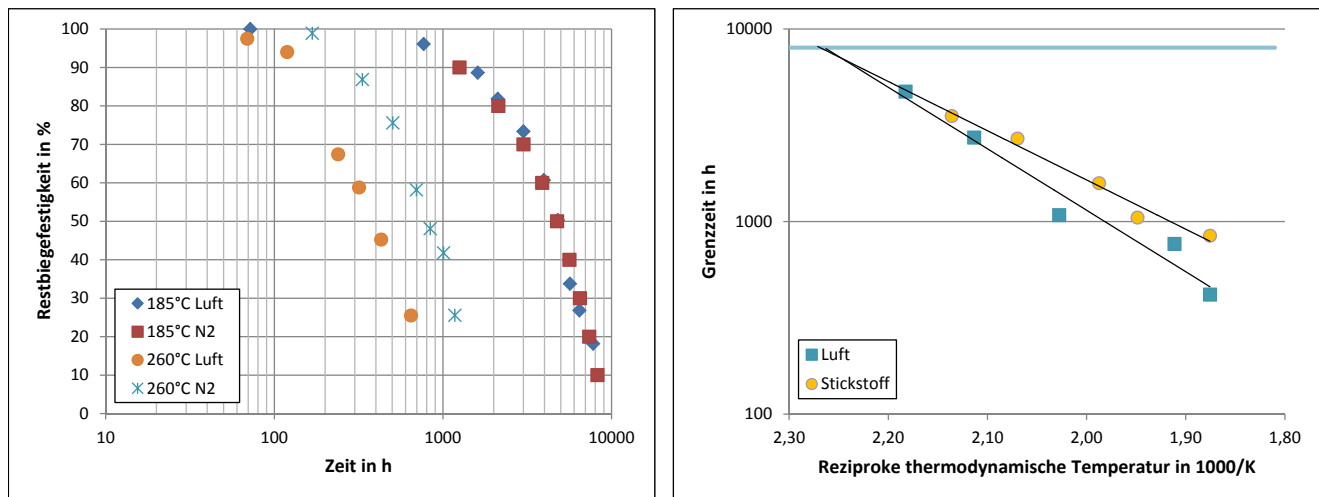


Abbildung 5.13.: Auftragung des Biegefestigkeitsverlust bei 185 °C und 260 °C in Abhängigkeit der Einlagerungsatmosphäre (links) und die resultierenden Lebensdauergeraden bis 8 000 h (rechts)

Das führt bei linearisierter Auftragung der Lebensdauergeraden zu einer Verzerrung der Verhältnisse zwischen den beiden Atmosphären. Obwohl die in Stickstoff gelagerten Probekörper bei keiner Einlagerungsbedingung schlechter sind als die Vergleichsproben, ist der errechnete Temperaturindex durch die scheinbar geringere Aktivierungsenergie für inerte Bedingungen niedriger.

Tabelle 5.5.: Temperaturindex für 8 000 h der untersuchten Epoxidharze bei 50 % Restwert der Biegefestigkeit

	Vergussmasse	Schichtpresstoff	Formmasse
Luft	144 °C	188 °C	168 °C
Stickstoff	174 °C	196 °C	167 °C

Dies bedeutet, dass das Alterungsverhalten der Formmasse temperatur- und zeitabhängig ist. Die linearisierte Auftragung der Arrheniusbeziehung ist somit irreführend. Mit zunehmender Zeitdauer gleicht sich das Abbauverhalten zwischen Luft und Stickstoff an. Die für beide Atmosphären nachgewiesenen autokatalytisch wirkenden Lebensdauerauftragungen bestätigen dies. Ob dies bedeutet, dass bei der Formmasse langfristig betrachtet die thermischen Alterungsvorgänge dominieren oder auto-oxidative Prozesse der Struktur eintreten, wird in Kap. 6 weitergehend betrachtet.

Je nach Rezeptur und Zusammensetzung ist bei Epoxidharzen somit die thermische als auch die oxidative Beständigkeit verschieden. Die Gegenüberstellung der drei Harze zeigt dies (Tab. 5.5). Grundsätzlich wäre durch den Entzug des Sauerstoffs eine Erhöhung der Langzeitbeständigkeit zu erwarten, allerdings zeigen lediglich zwei der drei Harze eine Verbesserung des Temperaturindex unter inerten Bedingungen. Die Vergussmasse zeigt mit ca. 30 °C die deutlichste Verbesserung. Dies bedeutet für den Anwendungsfall eine gesteigerte Performance woraus sich eine Vervielfachung der theoretischen Einsatzdauer ergibt.

Die Formmasse hingegen fällt in diesem Vergleich deutlich aus dem Rahmen, da die extrapolierten Werte für die Einlagerung in Stickstoff einen geringeren Temperaturindex ergeben als unter Standardatmosphäre. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die Versuchswerte der Stickstofflagerungen grundsätzlich höher liegen und lediglich mit zunehmender Dauer der La-

gerungsperioden sich den Luftwerten angleichen. Konnte für die Kurzzeitbereich eine erhöhte Stabilität durch Inertbedingungen nachgewiesen werden, so erscheint der Einfluss des Sauerstoffs auf den Langzeitbereich keine relevante Rolle zu spielen. Dementsprechend sind auf dieser Grundlage die Temperaturindices der Formmasse atmosphärenunabhängig und orientieren sich an den Werten der Lufteinlagerung.

Bereits jetzt zeigt sich eine Abhängigkeit der Oxidationsstabilität von spezifischen Strukturmerkmalen. In erster Näherung kann somit bestimmt werden, dass die Änderung der Biegefestigkeit bei Epoxidharzen entsprechend der analogen Beschreibung von chemischer Konzentration und Werkstoffeigenschaft folgt. Relevant für eine grundsätzliche Bewertung dieser Abhängigkeit ist die Ermittlung der Reaktionspartner, die diesem Zusammenhang folgen.

Es ist zudem auffällig, dass eine linearisierte Beschreibung des Alterungsverhalten nach dem einfachen Arrheniusansatz für die Biegefestigkeitsänderung von Epoxidharzen fragwürdig ist. Die Auftragung erzeugt bei allen untersuchten Epoxidharzen auffällige Unzulänglichkeiten und Ungenauigkeiten, welche die Möglichkeit der Beschreibung nach diesem Ansatz anzweifeln lassen. Es ist daher darauf zu achten, dass die Beschreibung nur in einem Zeit- und Temperaturbereich vorgenommen wird, der auch durch Messungen bestätigt werden kann. Die Diskrepanzen bei der Beschreibung der Formmasse in Abhängigkeit der Atmosphäre sind hier der deutlichste Indikator. Die Extrapolation auf 20 000 h nach DIN EN 60216 bzw. 100 000 h nach UL 746B sollte daher nur erfolgen, sofern Erkenntnisse über das Werkstoffverhalten aus dem Zielzeitbereich vorhanden sind.

5.1.5 Optische Analyse der gealterten Biegeproben

Die mikroskopische Analyse der Biegeproben gibt eine qualitative Aussage über den Zustand des Netzwerks. Mit abnehmender Kettenlänge und Verzweigungsdichte verspröden die Harze, so dass sich das optische Erscheinungsbild von Oberfläche und Bruchbild verändert. Das grundsätzliche Bruchverhalten ist von der Gesamtzusammensetzung der Formulierung abhängig und wird durch Füll- und Verstärkungstoffe beeinflusst. Die Formmasse zeigt im ungealterten Zustand ein sprödes Bruchverhalten, während der Schichtpressstoff durch seine Lagenstruktur des Glasgewebes zu Faser-Matrix-Trennungen ohne vollständigen Durchbruch neigt.

Vergussmasse

Die Vergussmasse zeigt ein sich mit der Alterung änderndes Bruchverhalten. Dies ist exemplarisch für repräsentative Alterungszustände in Abb. reffig:EPVBruch dargestellt. Nach 72 h Einlagerung in Luft bei 150 °C zeigt die Vergussmasse kein reines Spröbruchverhalten, sondern Bereiche mit plastischen Verformungen. Die dahinter stehenden Bruchmechanismen sind in der niedrigen Vernetzungsdichte begründet, jedoch in ihrer Mikromechanik für Epoxidharze nach heutigem Stand nicht sicher nachgewiesen, so dass verschiedene Mechanismen von Crazebildung bis hin zu geringer plastischer Verstreckung vorliegen können [92].

Der Vergleich mit einer gealterten Probe nach 6 250 h bei 150 °C zeigt die deutliche Änderung des Bruchverhaltens, da die aufgenommene Bruchfläche eine nahezu glasartige und glatte Oberfläche besitzt. Die Degradation des Materials hat bereits zu einer deutlichen Verkürzung der Kettenlängen geführt und Vernetzungspunkte wurden aufgelöst. Die Restbiegefestigkeit bezogen auf den Ausgangswert bei dieser Probe beträgt ungefähr 25 %. Die Verformungsfähigkeit

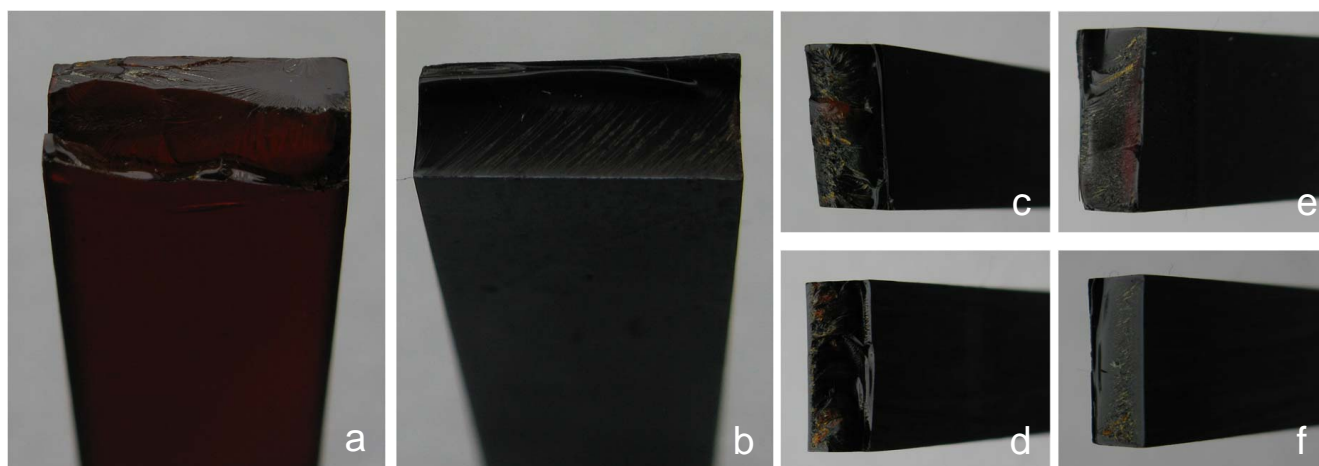


Abbildung 5.14.: Vergleich der Bruchflächen an im Wärmeschrank gealterter Vergussmasse in Luft bei 150 °C nach 72 h (a), 6 250 h (b), 792 h (c) und 5 660 h (e) sowie in Stickstoff bei 180 °C gelagert nach 1 250 h (d) und 6 250 h (f)

des ungealterten Zustandes ist einem reinen Sprödbbruchverhalten ohne messbare Verformung gewichen.

Die in Abb. 5.14 (c) und (d) bei ca. 75 % Restbiegefestigkeit miteinander verglichenen Bruchflächen zeigen wie auch die in Abb. 5.14 (e) und (f) bei ca. 40 % dargestellten Proben jeweils keine deutlich sichtbaren Unterschiede in ihrem Bruchverhalten. Gegenüber dem 75 %-Wert zeigen die 40 %-Wert-Proben einen erhöhten Anteil an glasartigen Bruchbereichen, welche die zunehmende Versprödung und den damit verbundenen Abbau des Eigenschaftswerts beschreiben. Das Bruchverhalten hängt somit nicht gezielt von den durch Sauerstoff angegriffenen Atombindungen ab, sondern vom Gesamtwert der noch vorhandenen Vernetzungsdichte.

Formmasse

Die Analyse der Bruchflächen an der gefüllten Formmasse lässt im Vergleich zur Vergussmasse keine Schlüsse zu, da hier in jedem Alterungszustand ein reines Sprödbbruchverhalten auftritt. Dies liegt einmal am hohen Füllgrad des Materials und an der höheren Vernetzungsdichte, die bei heißhärtenden Systemen erreicht wird.

Die Formmasse weist als einziges untersuchtes Harz eine ausgeprägte Oberflächendegradation auf. Aus dem anfänglich schwarzen Material tritt mit zunehmender Degradation des Probekörpers der anorganische Füllstoff hervor. Dieser bleibt an der Oberfläche haften, so dass die ablaufende Verminderung des vorhandenen Harzquerschnitts von außen nicht zu erkennen ist. Nach Abtrag der Pulverschicht kann jedoch der real vorhandene Rest ermittelt werden. Abbildung 5.15 zeigt dies exemplarisch für eine Einlagerung in Luftatmosphäre bei 210 °C.

Nach 700 h ist die Dicke des Probekörpers von 3,97 mm auf 3,59 mm gesunken. Unter der Deckschicht aus Füllstoff ist der Werkstoff nach wie vor schwarz. Nach 1 200 h beträgt die Dicke unter der Füllstoffschicht noch lediglich 2,33 mm. Dieses hohe Maß an Degradation des gesamten Stoffes ist bei der ungefüllten Vergussmasse nicht zu beobachten. Die gemessene Restbiegefestigkeit nach 700 h beträgt ca. 30 % vom Ausgangswert. Der nach 1 200 h entnommene Probekörper ist nicht mehr messbar. Auf dieser Grundlage zeigt die Dickenmessung der Probekörper eine Abhängigkeit des vorhandenen Restquerschnitts von der erreichbaren Biegefestigkeit. Die bei ver-



Abbildung 5.15.: Oberflächendegradation der Formmasse bei 210 °C nach 1 200 h (links), 700 h (Mitte) und Ausgangszustand (rechts)

schiedenen Temperaturen und beiden Atmosphären eingelagerten Prüflinge zeigen unabhängig von den Prüfbedingungen bei gleichem Festigkeitswert eine annähernd gleiche Probekörperdicke. Bei 60 % Restbiegefestigkeit beträgt der Verlust an Dicke zwischen 0,5 und 0,6 mm unabhängig der Einlagerungsatmosphäre. Die Farbänderung und Degradation an der Oberfläche ist vergleichbar. Es zeigt sich, dass die mechanische Festigkeit der Formmasse nicht auf den Einfluss von oxidativen Mechanismen zurückzuführen ist, sondern der Gesamtzustand des Netzwerks entscheidend ist.

Schichtpressstoff

Das Bruchverhalten des Schichtpressstoffes ist aufgrund der hohen Verstärkung mit Glasfasergeewe verschieden zu dem der anderen untersuchten Epoxidharze. Ein kompletter Durchbruch ist durch die Stützwirkung der Fasern zu keinem Zeitpunkt der Alterungsuntersuchungen zu verzeichnen. Es ist kein Unterschied festzustellen, der auf ein Bruchversagen in Abhängigkeit der verwendeten Einlagerungsatmosphäre schließen lässt. Zu erkennen sind verschiedene Bruchphänomene in Abhängigkeit des Alterungszustands (Abb. 5.16).

Bei 185 °C in Luft und 195 °C in Stickstoff sind nach ca. 6 000 h an den geprüften Proben deutliche Trennungen der einzelnen Gewebesebenen zu erkennen. Durch den Biegeversuch wird der durch das Harz anfänglich erreichte Zusammenhalt der Lagen aufgebrochen (Abb. 5.16(a)). Dies tritt zusätzlich zu dem im Randbereich auftretenden Faserbrüchen auf, die bei den Zuständen geringer Alterung als Versagensmechanismus dominieren. Bei der Bewertung der Faserbrüche ist mit zunehmender Alterung feststellbar, dass die Bruchfestigkeit der Fasern abnimmt. Es verändert sich die Farbe der Fasern vom anfänglich weißlichen Ton zu einer starken Braunfärbung (Abb. 5.16 (b) und (c)). Das Ausfransen und Brechen der Fasern ist bei hohen Alterungszeiten über die gesamte Probekörperdicke zu erkennen. Es treten Ablösungserscheinungen zwischen Harz und Faser auf, welche die Festigkeit des Verbunds schwächen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass für alle drei untersuchten Isolierstoffe kein Zusammenhang zwischen Einlagerungsatmosphäre und Bruchverhalten festgestellt werden kann. Es ist hieraus ableitbar, dass die Festigkeit des Isolierstoffs nicht davon abhängt, an welchen Stellen das Polymernetzwerk sich auflöst, sondern der gesamtheitlich vorhandene Vernetzungsgrad den Ausschlag gibt.

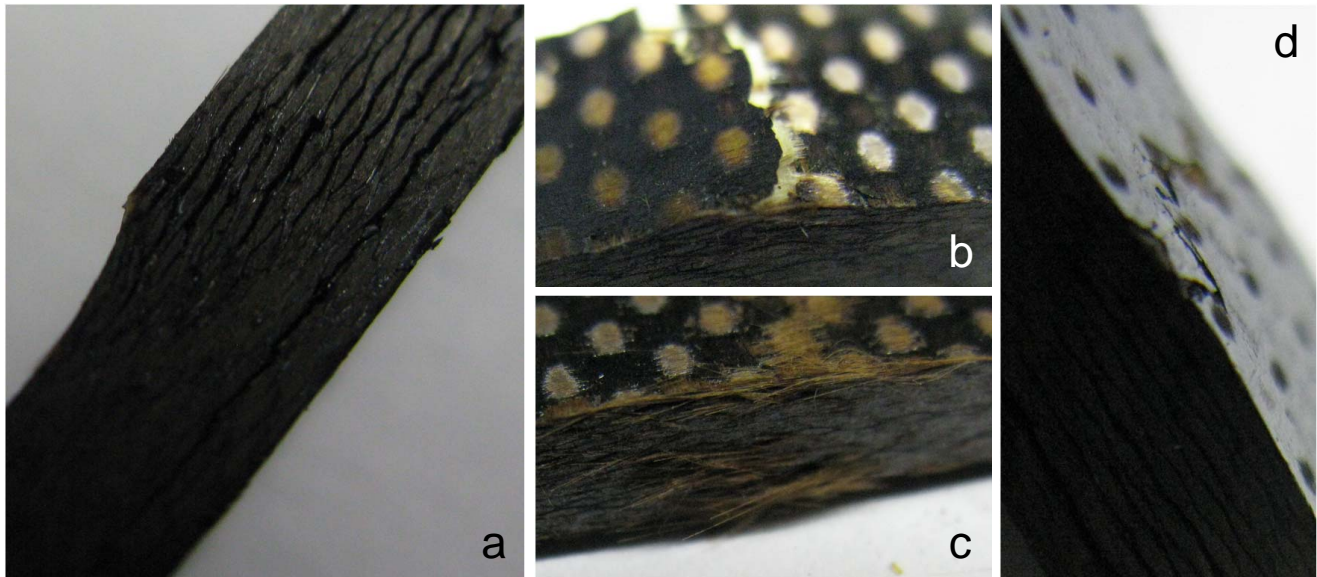


Abbildung 5.16.: Bruchbereiche und Oberfläche des Schichtpressstoffes bei verschiedenen Alterungszuständen mit Delamination (a), Faserbrüchen (b und c) sowie Harzablösungen (d)

5.1.6 Bestimmung der Härte bei Langzeitlagerung

Die Prüfung der Kugeleindruckhärte erfolgte an den selben Probekörpersätzen, die auch zur Prüfung der Biegefestigkeit herangezogen wurden. Es wurde geprüft, ob ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Festigkeits- und Härtewerte zu finden ist. An thermoplastischen Kunststoffen konnte dies in der Vergangenheit nachgewiesen werden [74].

Grundsätzlich sind die geprüften Epoxidharze alle gegenüber anderen Kunststoffen vergleichsweise hart, was in der vernetzten Struktur begründet ist. Dennoch sind zwischen den einzelnen Harzvarianten Unterschiede festzustellen (Tab. 5.6).

Tabelle 5.6.: Ausgangswerte der Kugeleindruckhärte

	Kugeleindruckhärte HB in N/mm ²
Vergussmasse	92
Formmasse	468
Schichtpressstoff	270

Die Vergussmasse hat aufgrund der fehlenden Füll- und Verstärkungsstoffe erwartungsgemäß die geringste Härte. Die Formmasse weist im Vergleich zum Schichtpressstoff eine deutlich höhere Härte auf, obwohl sie in Bezug auf ihre Biegefestigkeit um ein Vielfaches unter ihm liegt. Die in der Formmasse eingebrachten Füllstoffe, sowie die bei der Verarbeitung sich ausprägende Oberflächenschicht haben einen wesentlichen Einfluss.

Die Härteprüfung ist kein für Isolierstoffe gängiges Prüfkriterium, da diese in der Regel keinen Einfluss auf die Gebrauchstauglichkeit in den üblichen Anwendungen hat. Daher existieren im Vorfeld keine Erfahrungswerte. Der aus der Prüfung zu ermittelnde Erkenntnisgewinn ist unabhängig einer Praxisrelevanz zur Charakterisierung des Abbauverhaltens von Interesse. Die

Auswertung und Auftragung erfolgt analog zu den zuvor beschriebenen Kenngrößen und wird nicht erneut vertiefend betrachtet.

Vergussmasse

Die Auftragung der Härteänderung über die Zeit erfolgt bei der Vergussmasse in Luft zwischen 150 °C und 210 °C und in Stickstoff zwischen 180 °C und 210 °C (Abb. 5.17). In beiden Atmosphäre zeigt sich eine Steigerung der Härte mit zunehmender Zeit bis zu einem Maximalwert von ca. 150 N/mm² bei 210 °C. Die anderen zeigen eine ähnliche Tendenz mit stetigem Anstieg.

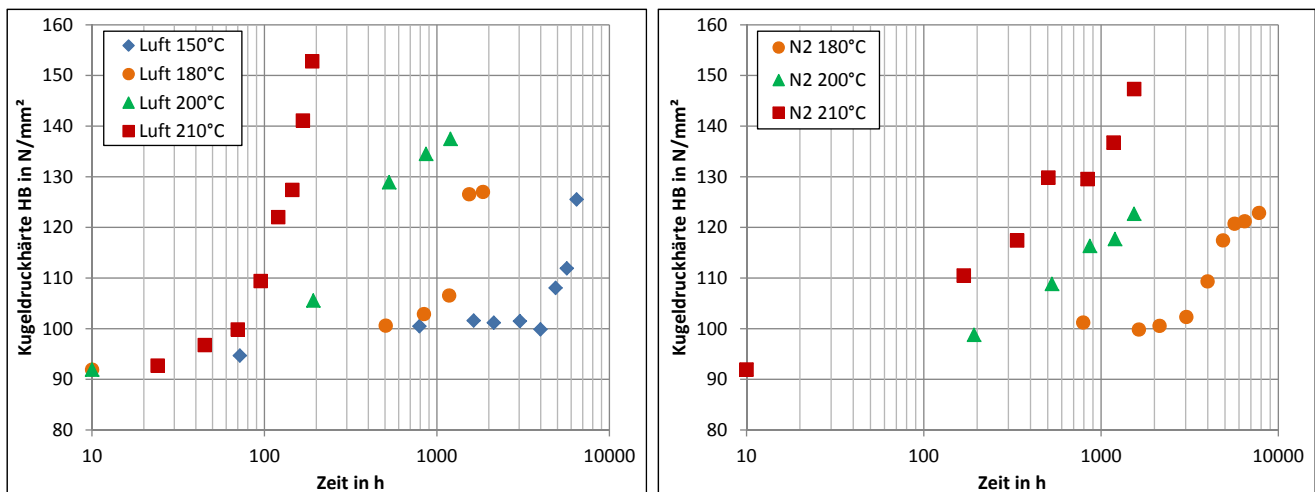


Abbildung 5.17.: Härteänderung der Vergussmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

Der Anstieg der Härte lässt in diesem Fall auf eine Zunahme der Vernetzungsdichte oder eine Dichteerhöhung an der Oberfläche schließen. Da dies unter beiden Atmosphäre zu beobachten ist, ist dieser Alterungseffekt nicht vollständig oxidationsinduziert. Ausgehend von den aus der Literatur bekannten Mechanismen ist die Ausbildung von Kohlenstoffdoppelbindungen bei Abspaltung von Wasser als Mechanismus denkbar. Durch die Entstehung von Doppelbindungen innerhalb der Polymerkette wird die Beweglichkeit herabgesetzt.

Die in Luft gelagerten Proben zeigen einen schnelleren und stärkeren Anstieg der Härte als die rein thermisch gelagerten Proben. Der Härteanstieg ist zusätzlich auf oxidationsgetriebene Mechanismen zurückzuführen. Dies ist auf eine oberflächennahe Nachvernetzung zurückzuführen, die durch Einlagerung von Sauerstoff Etherbrücken bildet.

Formmasse

Die Messung der Härte erfolgte bei der Formmasse an Proben aus vier Einlagerungsversuchen bei verschiedenen Temperaturen. Unter Lufteinlagerung sind dies 185 °C, 200 °C, 220 °C und 250 °C, unter Stickstoff liegen diese jeweils 10 °C darüber (Abb. 5.18). Es zeigt sich ein grundlegend anderes Verhalten als bei der Vergussmasse. Die Wertverläufe gleichen auf den ersten Blick sehr stark den Ergebnissen aus der Messung der Biegefestigkeit. Die Härte zeigt ein nahezu lineares Abbauverhalten und erlaubt in diesem Fall die Zuordnung einer scheinbaren

Reaktionsordnung für beide Atmosphären. Diese ergibt sich zu einem Abbau nullter Ordnung, wie er bereits bei der Messung der Biegefestigkeit bestimmt wurde.

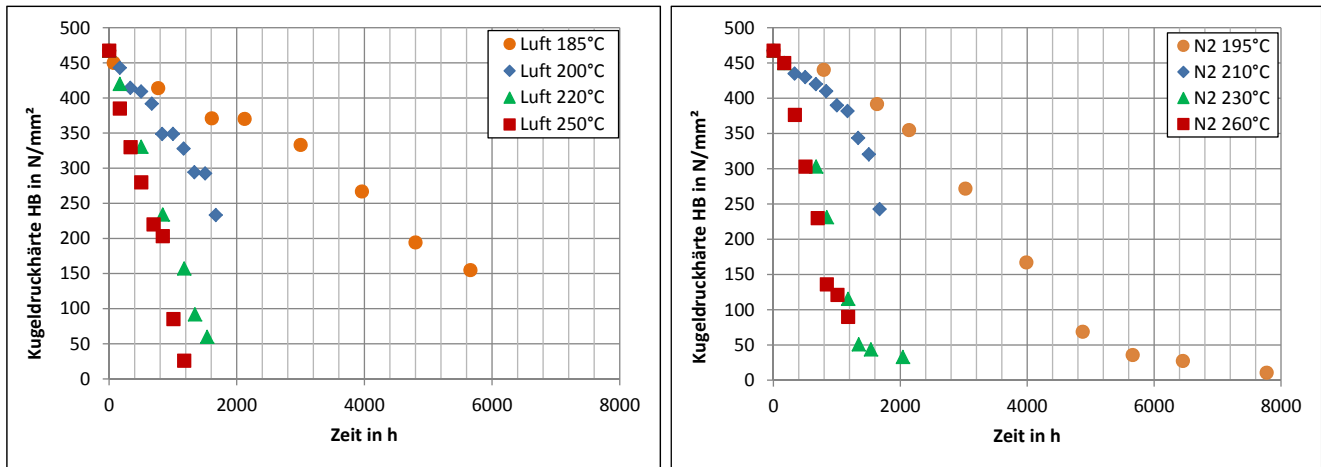


Abbildung 5.18.: Härteänderung der Formmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

Bei reiner Betrachtung der Werte ist zudem auffällig, dass der reale Härteverlust sehr ausgeprägt ist und ausgehend vom in diesem Vergleich höchsten Startwert kontinuierlich auf nahezu null abfällt. Die starke Degradation der Oberfläche spielt bei der Formmasse die maßgebliche Rolle. Die Auflösung der vormals sehr harten Randschicht vermindert die Härte und zeigt sich als ein direktes Maß der Degradation am Werkstoff. Der gemessene Abfall beider mechanischer Eigenschaften ist ein Indikator für eine Depolymerisation des Netzwerks.

Schichtpresstoff

Für die Bestimmung der Härteänderung am Schichtpresstoff wurden jeweils fünf Temperaturen zwischen 185 °C (Luft) bzw. 195 °C (Stickstoff) und 260 °C gewählt (Abb. 5.19).

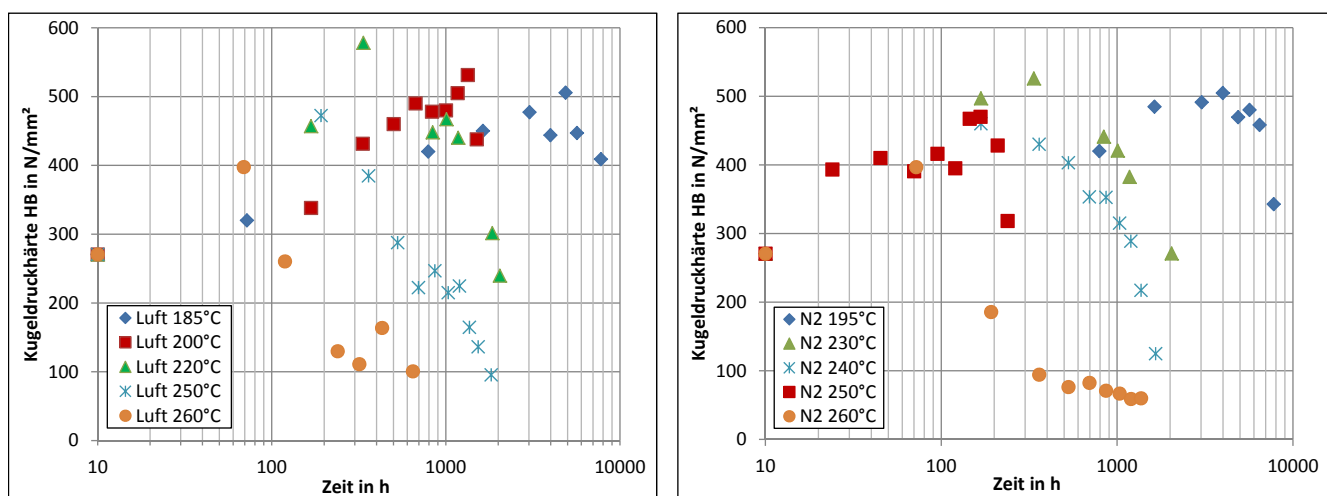


Abbildung 5.19.: Härteänderung des Schichtpresstoffes bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

Es zeigt sich ein von den anderen Epoxidharzen differenzierendes Bild. Allerdings sind Ähnlichkeiten zum Verhalten der Vergussmasse zu erkennen. Die Härte nimmt bei allen Temperaturen und Atmosphären zunächst zu und das in höherem Maße als bei der Vergussmasse. Während dort Steigerungen um 60 % gemessen wurden, so ist hier mehr als eine Verdoppelung des Härtewertes zu beobachten. Allerdings ist der nach diesem Anstieg zu messende Abfall größer als bei der Vergussmasse.

Bei beiden Atmosphären ist dieser Abfall zu messen und unterscheidet sich in seinem Verlauf nicht wesentlich. Der Einfluss der Atmosphäre nimmt mit zunehmender Zeit zu. Gleichen sich die Verläufe bei 260 °C noch stark, so sind die Verläufe bei 220 °C (Luft) und 230 °C (Stickstoff) so sehr angenähert, dass dies auf eine deutlich höhere Langzeitstabilität unter inerten Bedingungen hinweist. Die Werte bei 200 °C (Luft) und 195 °C (Stickstoff) zeigen die inert gelagerten Proben nochmals weitaus beständiger. Es ist bei 200 °C bereits nach 1 600 h ein deutlicher Härteabfall zu verzeichnen, während dies bei 195 °C erst nach ca. 6 000 h sichtbar wird.

5.1.7 Korrelation zwischen Biegefestigkeit und Härte

Die Korrelation zwischen der Härte und der Biegefestigkeit ist nach [74] für bestimmte Fälle nachgewiesen. Voraussetzung ist, dass die Mechanismen, die für die Änderung der beiden Eigenschaften verantwortlich sind identisch sind. Die Auftragung dieser Beziehung ist für die drei untersuchten Epoxidharze in Abb. 5.20 bis 5.22 dargestellt.

Der untersuchte Zusammenhang ist für jedes Harz unterschiedlich zu bewerten. Die Formmasse zeigt als einzige der drei Varianten eine nahezu lineare Korrelation zwischen den mechanischen Werten und entspricht dem Verhalten von untersuchten thermoplastischen Kunststoffen [74]. Ein Einfluss der Umgebungsatmosphäre ist nicht zu erkennen. Die Härte nimmt bei allen gemessenen Temperaturen unter beiden atmosphärischen Zuständen in einem annähernd linearen Zusammenhang ab. Das Verhältnis von Biegefestigkeit zu Härte ist zudem bei beiden Atmosphären ebenfalls gleich. Sauerstoffangriff von außen bzw. die Einlagerung hiervon in das Netzwerk hat auf die Härte keinen dominanten Einfluss.

Die Vergussmasse zeigt einen inversen Zusammenhang zwischen Härte und Biegefestigkeit. Eine direkte Korrelation in Luft ist nicht zu erkennen. Die gemessenen Werte der Härte streuen deutlich. Tendenziell ist eine Erhöhung der Härte mit abnehmender Biegefestigkeit zu erkennen. Die inert gelagerten Proben zeigen eine bessere Übereinstimmung für alle Temperaturen. Auch hier steigt mit abnehmender Festigkeit die Härte an.

Einen Anstieg der Härte zeigt auch der Schichtpressstoff. Dies ist unter beiden atmosphärischen Bedingungen zu erkennen. Die Härte erreicht bei ca. 80 % (Luft) bzw. 90 % (Stickstoff) Restbiegefestigkeit sein Maximum und fällt danach annähernd linear ab. Der Sauerstoff in der Umgebungsluft wirkt sich somit negativ auf die Biegefestigkeit aus ohne den Härtewerte sichtbar zu beeinflussen. Dieser wird auf Grundlage der Ergebnisse primär durch einen thermisch getriebenen Mechanismus verändert. Die Abnahme der Härte ist auf die zunehmende Beweglichkeit des Faser-Matrix-Verbundes zurückzuführen. Die Erhöhung der Härte ist ein Hinweis auf eine stattfindende Dehydratisierung des Epoxidharzes. Dadurch, dass dies für keine Aufspaltung der Kette sorgt, bleibt die Biegefestigkeit hiervon unberührt. Es kann somit ein Zusammenhang zwischen der chemischen Änderung des Netzwerks und der Härte aufgezeigt werden. Die freien Hydroxylgruppen entstehen bei der Vernetzung mit Aminen, bei der Bildung eines Epoxidharznetzwerks durch Polymerisation hingegen nicht.

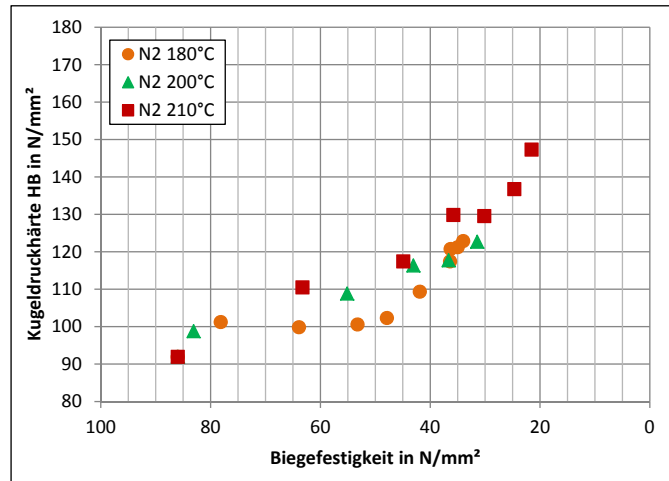
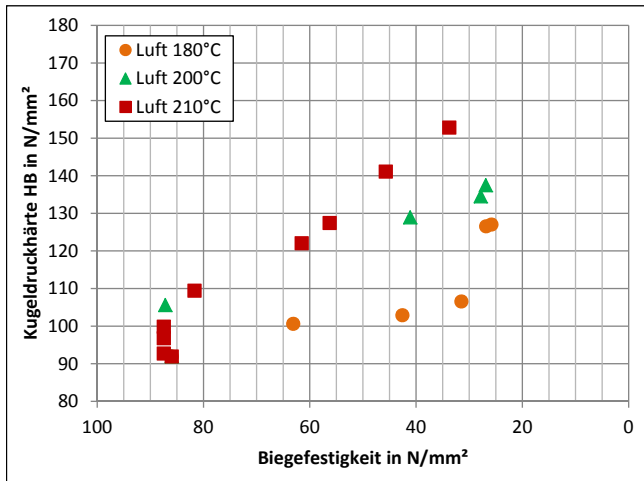


Abbildung 5.20.: Härte zu Biegefestigkeit der Vergussmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

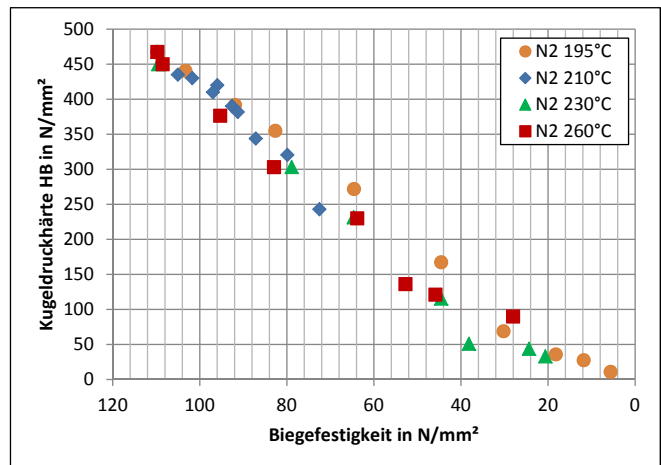
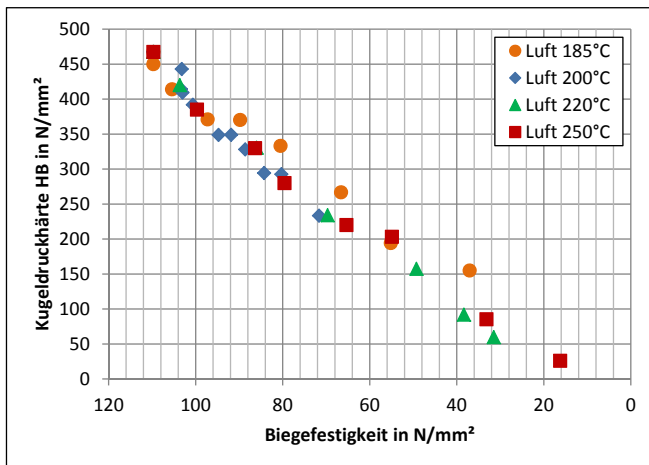


Abbildung 5.21.: Härte zu Biegefestigkeit der Formmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

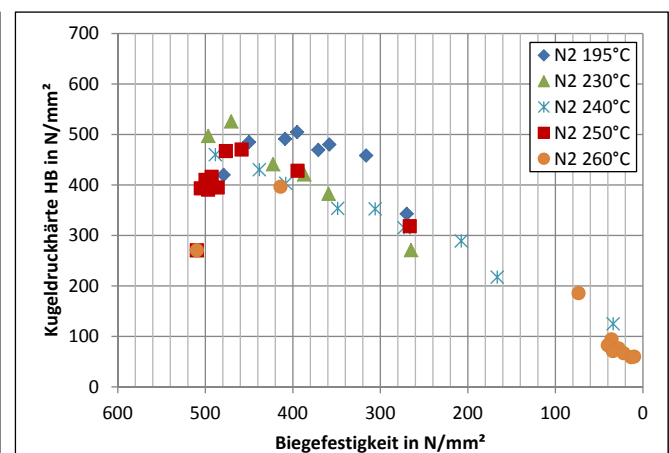
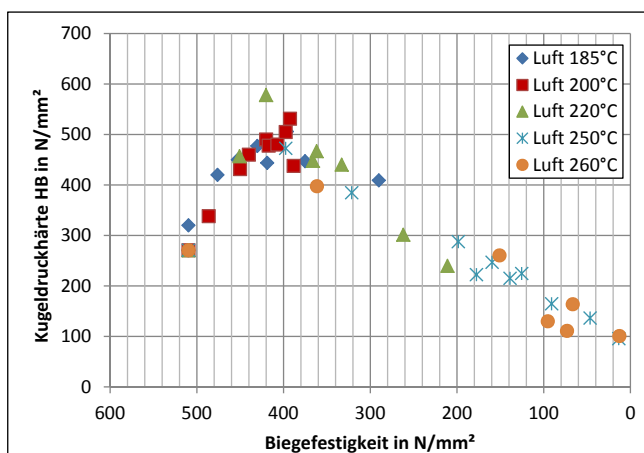


Abbildung 5.22.: Härte zu Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

Daher ist eine Erhöhung der Härte an der Formmasse aufgrund des fehlenden Dehydratisierungsmechanismus bei der Alterung nicht erkennbar.

5.1.8 Zusammenfassung der Ergebnisse aus mechanischen Kennwertbestimmungen

Zur Betrachtung des thermischen und thermo-oxidativen Langzeitverhaltens der untersuchten Epoxidharze wurden die Biegefestigkeit und die Kugeleindruckhärte als mechanisches Bewertungskriterium herangezogen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Änderung der Biegefestigkeit von der Einlagerungsatmosphäre abhängt. Der Einfluss hängt zudem von der chemischen Formulierung des Epoxidharzes ab. Die Vergussmasse zeigt eine starke Oxidationsanfälligkeit, die zu einer Erhöhung der thermischen Beständigkeit unter inerten Bedingungen führt. Der Schichtpressstoff zeigt ebenfalls eine Verbesserung der Stabilität.

Die Formmasse erweist sich lediglich bei Einlagerungszeiten von weniger als 500 h unter inerten Bedingungen stabiler. Bezogen auf 8 000 h sind die ermittelten Werte nahezu atmosphärenunabhängig.

Zudem ergeben sich bei der Bewertung der Formmasse die mit Abstand höchsten Halbzeitintervalle, welche eine Gebrauchstauglichkeit für einen Zeitbereich über 10 000 h bei Temperaturen oberhalb von 130 °C anzweifeln lassen.

Durch die Bestimmung der kinetischen Reaktionsordnung bei Betrachtung der Biegefestigkeitsänderung und die grenzwertabhängige Lebensdauerauftragung können für die untersuchten Harze Aussagen über die ablaufenden Mechanismen getroffen werden.

So steigt bei Schichtpressstoff und Vergussmasse die Reaktionsordnung bei Entzug einer oxidativen Atmosphäre. Dies zeigt, dass der Abbau von oxidativen Mechanismen getrieben wird. Unter inerten Bedingungen steigen die Abhängigkeit von vorhandenen Stoffkonzentrationen, so dass komplexere Wechselwirkungen stattfinden. Die Formmasse zeigt dies nicht. Der Abbau ist scheinbar unabhängig von spezifischen Bestandteilen des Polymernetzwerkes. Das zeigt, dass das gesamte Netzwerk nahezu gleichartig degradiert. Der Mechanismus hat zudem einen autokatalytischen Charakter, der auch bei der Vergussmasse unter oxidativen Bedingungen nachgewiesen werden kann.

Unter inerten Bedingungen sind die Abbaumechanismen von Schichtpressstoff und Vergussmasse diffusionsgetrieben und von der Menge an austretenden Polymerbruchstücken dominiert.

Die Härtemessungen ergeben für die Formmasse einen linearen Zusammenhang zur Biegefestigkeit. Die Vergussmasse und der Schichtpressstoff zeigen hingegen eine Erhöhung der Härte. Dies bestätigt den Ablauf einer Dehydratisierung an der Oberfläche, bei der durch Wasserabspaltung die Entstehung von Kohlenstoffdoppelbindungen die Härte erhöht. Dass dieser Effekt bei der Formmasse nicht gezeigt werden kann, ist durch das Fehlen von freien Hydroxylgruppen im Netzwerk zu erklären.

Im folgenden Abschnitt werden die Änderungen der elektrischen Eigenschaften zu den gewonnenen Erkenntnissen hinzugezogen, da die dort zum Tragen kommenden Mechanismen sich von denen der mechanischen Eigenschaften unterscheiden. Somit ist eine umfassendere Betrachtung gewährleistet, die zum Gesamterkenntnisgewinn beiträgt.

5.2 Ermittlung elektrischer Kennwerte

Die Beurteilung der elektrischen Eigenschaften ist für die Bewertung eines Isolierstoffes, der in der Regel im Umfeld elektrischer Maschinen eingesetzt wird, neben den mechanischen Kennwerten von hoher Bedeutung. Maßgebend sind die Kenngrößen, die den Widerstand in bzw. die Einflussnahme auf ein elektrisches Feld beschreiben.

Aus diesem Grund wurden Prüfungen zur Bestimmung des Durchgangs- und Oberflächenwiderstands sowie der dielektrischen Eigenschaften durchgeführt. Dies erfolgte an plattenförmigen Materialproben, die zusätzlich zu den Probekörpern der mechanischen Prüfungen in den Wärmeschränken eingelagert wurden. Durch die Kontaktierung mit Leitsilber konnten geprüfte Platten nicht wieder eingelagert werden, da das Leitsilber Einflüsse auf das Alterungsverhalten haben kann [93, 94].

Die Abhängigkeiten der Netzwerkstruktur auf die Polarisations- und Leitfähigkeit eines Isolierstoffes sind komplexer als bei der Beschreibung mechanischer Eigenschaften. Für die Darstellung des Alterungsverhaltens wird keine Bestimmung des Temperaturindex vorgenommen. Es ist in der Vergangenheit bereits gezeigt worden, dass die Festlegung von Grenzwertkriterien nicht zielführend ist, da sich die Degradation in verschiedener Weise auf die Eigenschaften auswirkt. Nach [67] zeigen sehr viele Kunststoffe trotz eines hohen Degradationszustands keinerlei Änderung dieser Werte.

Die Messung der elektrischen Kennwerte erfolgte an einer repräsentativen Auswahl von Proben und betrachtet neben der langzeitigen Änderung der Werte unter Temperatureinfluss ebenfalls die potenziellen Einflüsse von oxidativer Umgebung.

5.2.1 Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften bei Langzeitlagerung

Die Bewertung der dielektrischen Eigenschaften erfolgt durch Bestimmung des Verlustfaktors $\tan \delta$. Er ist proportional zur Verlustzahl ϵ'' und zeigt dessen Änderung durch die fortschreitende Degradation des Harzes. Ein hoher Wert ist bezeichnend für einen hohen elektrischen Verlust im Isolierstoff. Daher sollte dieser so niedrig wie möglich liegen, um einerseits die Feldverluste so gering wie möglich zu halten und andererseits die mit dem Verlust einhergehende Wärmeentwicklung im Werkstoff zu vermeiden.

Tabelle 5.7.: Ausgangswerte der dielektrischen Eigenschaften

	Formmasse	Vergussmasse	Schichtpressstoff
Verlustfaktor $\tan \delta$	0,02	0,014	0,008
Dielektrizitätszahl ϵ'	6,54	3,64	6,0

Von Bedeutung ist zusätzlich der Wert der Dielektrizitätszahl ϵ' , da dieser als Maß für die Polarisierung eines Werkstoffes definiert ist [95]. Die Polarisationsfähigkeit gibt Auskunft über die Funktionalität des Harzes und damit indirekt über den Vernetzungszustand, der sich über den Degradationsverlauf bei thermischer und thermo-oxidativer Alterung teils deutlich ändert. Die Messung erfolgte mit allen untersuchten Epoxidharzen bei zwei Temperaturen pro Atmosphäre. Gewählt wurde die niedrigste Einlagerungstemperatur, sowie eine zusätzliche Temperatur mit einer Einlagerungszeit von ca. 2 000 h.

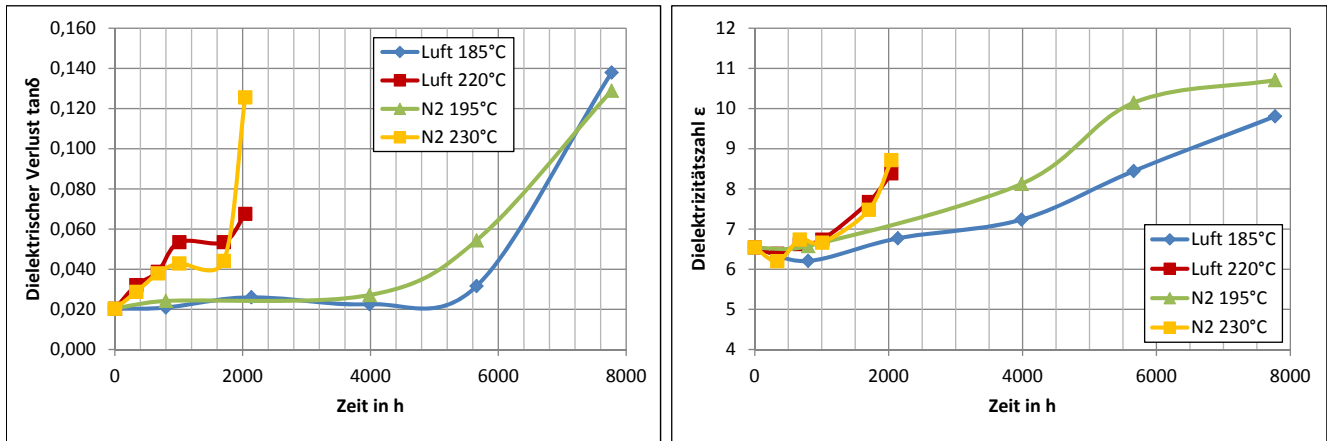


Abbildung 5.23.: Änderung des dielektrischen Verlustwinkels (links) und der Dielektrizitätszahl (rechts) der Formmasse bei Langzeitlagerung

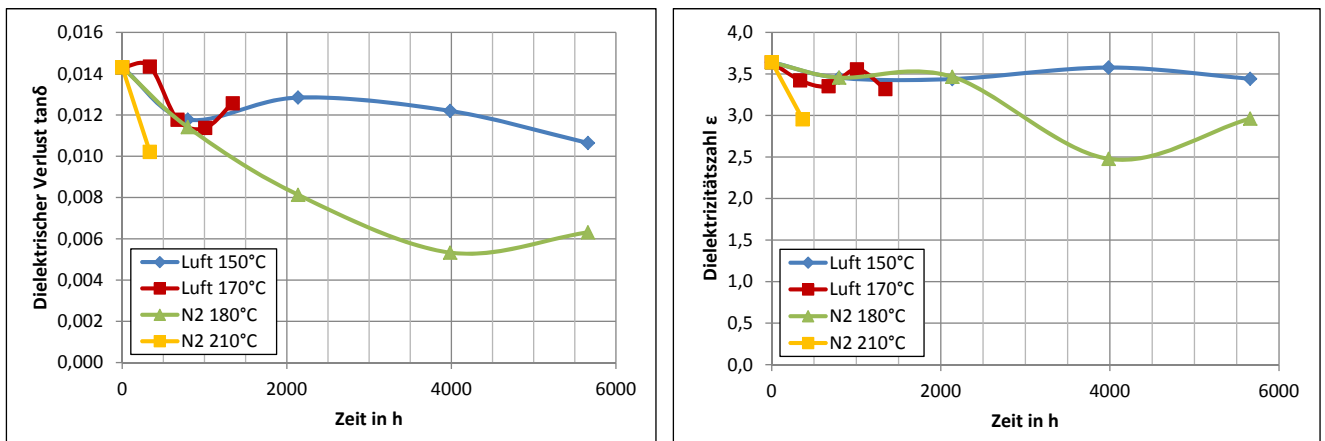


Abbildung 5.24.: Änderung des dielektrischen Verlustwinkels (links) und der Dielektrizitätszahl (rechts) der Vergussmasse bei Langzeitlagerung

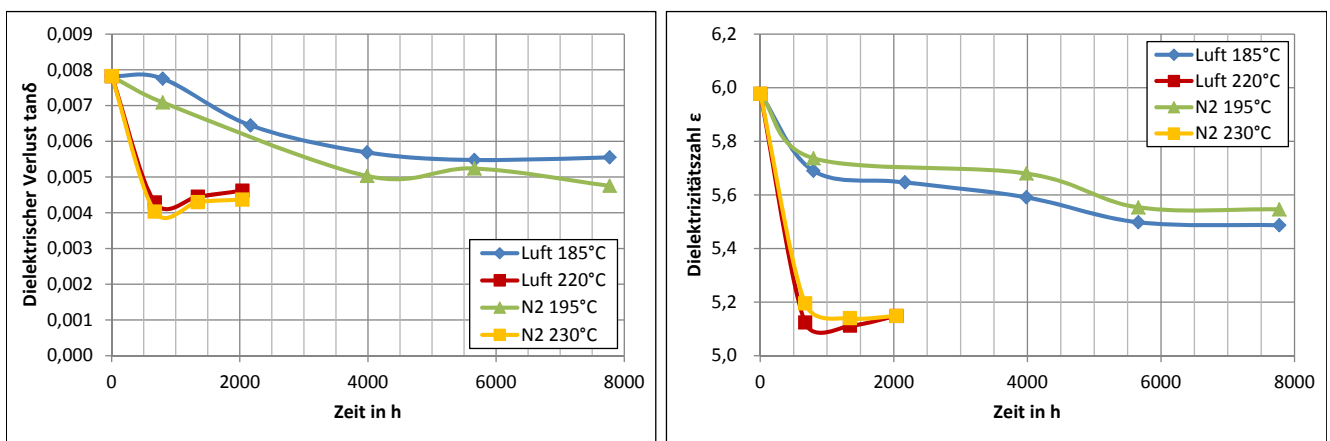


Abbildung 5.25.: Änderung des dielektrischen Verlustwinkels (links) und der Dielektrizitätszahl (rechts) des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung

Die Ausgangswerte wurden an konditionierten Probekörpern bestimmt und ergeben die in Tab. 5.7 aufgezeigten Werte. Die Ausgangswerte der Formmasse sind im Vergleich zu den anderen beiden untersuchten Epoxidharzen die höchsten. Die Verstärkung eines Kunststoffes mit Glasfasern führt zu einer Absenkung des Verlustfaktors [95]. Erwartungsgemäß liegen die Werte des Schichtpressstoffes in diesem Vergleich am niedrigsten. Die Auftragung der temperaturabhängigen Kennwertverläufe über die Einlagerungszeit zeigt Änderungen bei allen drei Harzen (Abb. 5.23 bis 5.25).

Der Verlustfaktor nimmt bei der Formmasse deutlich zu und steigt bei hohen Degradationszuständen auf den sechs- bis siebenfachen Wert an. Die Werte der Dielektrizitätszahl nehmen ebenfalls zu. Es ist für beide Kenngrößen eine deutliche Abhängigkeit vom Degradationszustand zu erkennen. Die höheren Einlagerungszeiten zeigen einen zeitlich schnelleren Anstieg der Werte und somit qualitativ einen Zusammenhang, der einer Zeit-/Temperaturkorrelation ähnelt. Die Temperaturabhängigkeit der Eigenschaftsänderung entspricht den Messungen der Biegefestigkeit, die im Kurzzeitbereich eine bessere Beständigkeit unter inerten Bedingungen zeigt. Im Langzeitbereich ist kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Die Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften kann mit einer zunehmenden Depolymerisation zusammenhängen. Die entstehenden freien Kettenenden reagieren stärker auf das elektrische Wechselfeld als die vernetzte Kette.

Die dielektrischen Eigenschaften der beiden anderen Harze verbessern sich. Beim Schichtpressstoff sinkt der dielektrische Verlustfaktor um ca. 50 %. Die inert eingelagerten Proben zeigen dabei eine leicht höhere Temperaturstabilität. Die Verläufe der Vergussmasse zeigen in Luft eine Abnahme des Verlustfaktors und darauf folgend einen leichten Anstieg. Die inert gelagerte Vergussmasse zeigt einen stärkeren Abfall.

Auffällig ist, dass die Alterung bei diesen beiden Harzen eine Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften bewirkt. Die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld sinkt. Die Ursachen sind verschieden. Bei der Vergussmasse spricht dies für die Reduzierung von funktionellen Gruppen im Netzwerk. Die Abspaltung von seitenständigen Hydroxylgruppen ist als relevanter Mechanismus wahrscheinlich. Der bei Luftlagerung beobachtete Anstieg deutet auf Erhöhung des Anteils an funktionellen Gruppen hin. Die Aufspaltung der Amingruppen wirkt der Verbesserung durch die Dehydratisierung entgegen. Dieser Abbau ist oxidativ getrieben.

Beim Schichtpressstoff steigt zudem der Einfluss des Glasfaseranteils. Maßgeblicher Faktor ist bei der Bewertung des Änderungsverhaltens der Anteil von Polymer zu Faser, der mit zunehmender Zeit kleiner wird. Wenn mit zunehmender Alterung der polymere Anteil des Schichtpressstoffes degradiert, dominieren die Eigenschaften der Glasfasern das Eigenschaftsprofil des Gesamtstoffes zusätzlich zu den bei der Vergussmasse beschriebenen Mechanismen.

5.2.2 Bestimmung der elektrischen Widerstandswerte bei Langzeitlagerung

Die Bestimmung der elektrischen Widerstandswerte erfolgte an den gleichen Probekörpern, die für die dielektrischen Messungen herangezogen wurden. Hierdurch ist ein Vergleich möglich und potenzielle Abhängigkeiten der Kenngrößen untereinander erfassbar.

Der Durchgangs- und Oberflächenwiderstand als Kehrwert der elektrischen Leitfähigkeit ist als Maß der Isolationsfähigkeit eines Epoxidharzes zu sehen. Die Absenkung des Widerstands geht bei der Betrachtung von Alterungsvorgängen mit der Bildung von Leitfähigkeitspfaden durch Kohlenstoff oder Porenbildung einher. Zudem steigt durch die Polymerdegradation die Ionen-

leitfähigkeit. Die Ausgangswerte sind in Tab. 5.8 dargestellt. Der Schichtpressstoff hat durch den Glasfaseranteil erwartungsgemäß den höchsten Durchgangswiderstand.

Tabelle 5.8.: Ausgangswerte der elektrischen Widerstandswerte

	Formmasse	Vergussmasse	Schichtpressstoff
Durchgangswiderstand	$10^{14} \Omega \text{ cm}$	$10^{15} \Omega \text{ cm}$	$10^{16} \Omega \text{ cm}$
Oberflächenwiderstand	$10^{14} \Omega$	$10^{14} \Omega$	$10^{14} \Omega$

Die Werte zeigen analog zu den dielektrischen Eigenschaften ein materialspezifisches Verhalten (Abb. 5.26 bis 5.28). Die Formmasse hat für beide Widerstandarten einen Abfall über die Zeit. Der Durchgangswiderstand auf etwa $10^{11} \Omega \text{ cm}$ nach ca. 5 000 h. Die Änderung dieses Wertes für die Formmasse erscheint temperatur- als auch atmosphärenunabhängig. Die Verläufe liegen nahezu übereinander und erscheinen nur abhängig von der Einlagerungszeit. Innerhalb des geprüften Temperaturbereichs ist ein Degradationsmechanismus aktiv, der den Durchgangswiderstand negativ beeinflusst. Die Darstellung des Oberflächenwiderstands zeigt ein ähnliches Bild. Bei allen Temperaturen und Atmosphären ist ein Abfall auf $10^6 \Omega$ nach ca. 2 500 h zu verzeichnen. Eine Temperaturabhängigkeit ist zu erkennen. Die beobachteten Änderungen lassen auf die Zunahme von freien Ladungsträgern schließen, die durch Radikalbildung aus der Polymerstruktur kommen.

Beim Schichtpressstoff bleibt der Durchgangswiderstand über die Zeit nahezu konstant. Der Einfluss der Glasfaser ist hier bestimmend. Der Oberflächenwiderstand fällt hingegen temperaturabhängig um drei Größenordnungen auf $10^{11} \Omega$. Die Ausbildung von Leitfähigkeitspfaden und Poren durch Ablösung des Harzes von der Matrix erscheint als möglicher Auslöser.

Die Vergussmasse zeigt im Durchgangswiderstand ebenfalls kaum eine Veränderung. Tendenziell ist ein Anstieg zu erkennen, der in Stickstoffumgebung mit einer Größenordnung am deutlichsten ausfällt. Neben der Ausgasung der niedermolekularen Restbestandteile spricht dies für die Bildung großer Bruchstücke bei der Degradation gegenüber kleineren bei oxidativer Degradation. Die Gesamtänderung des Durchgangswiderstands ist in höherem Maß von der Einlagerungstemperatur bestimmt als von der Einlagerungsatmosphäre. Der Oberflächenwiderstand ändert sich nicht signifikant.

5.2.3 Bewertung der Ergebnisse aus elektrischen Kennwertbestimmungen

Die Bestimmung der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften wird an ungealterten und gealterten Probekörpern durchgeführt. Zur Ermittlung eines Temperaturindex oder eines anderen thermischen Langzeitkennwertes werden diese Kenngrößen in der Regel nicht herangezogen. Ein allgemeingültiges Bewertungskriterium existiert nicht, da die Änderungsrichtung der Eigenschaften bei zunehmender Alterung verschieden sein kann. Gerade aus diesem Umstand ergeben sich zur Analyse des Degradationsverhaltens zusätzliche Erkenntnisse, die aus der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften nicht zu ermitteln sind.

Gemessen wurden der dielektrische Verlustfaktor, die Dielektrizitätszahl, der Oberflächen- und der Durchgangswiderstand. Es hat sich gezeigt, dass die drei Materialien ein stark individuelles Verhalten haben. Es sind keine direkten und signifikanten allgemein gültigen Zusammenhänge zwischen den dielektrischen Eigenschaften und den Widerstandswerten zu finden.

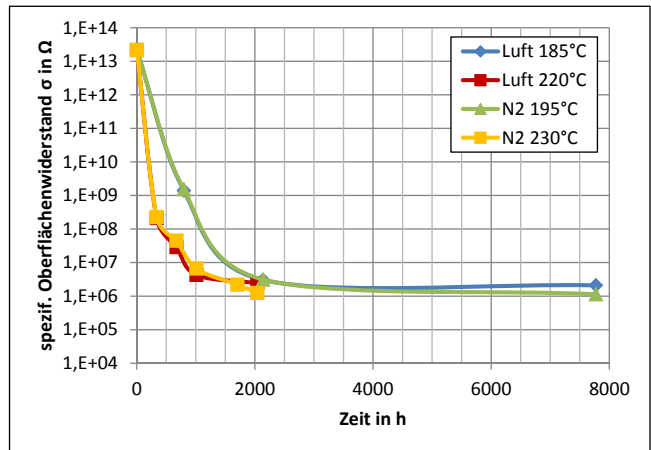
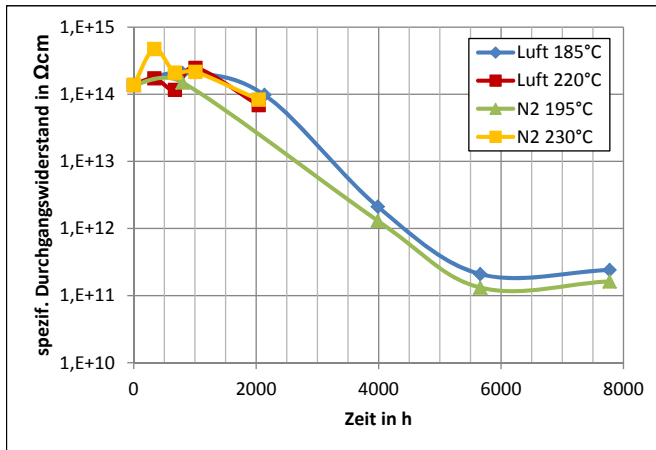


Abbildung 5.26.: Änderung des Durchgangswiderstands (links) und des Oberflächenwiderstands (rechts) der Formmasse bei Langzeitlagerung

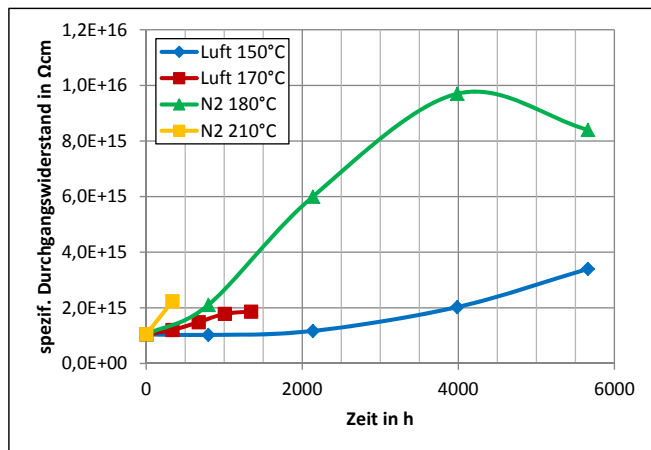


Abbildung 5.27.: Änderung des Durchgangswiderstands (links) und des Oberflächenwiderstands (rechts) der Vergussmasse bei Langzeitlagerung

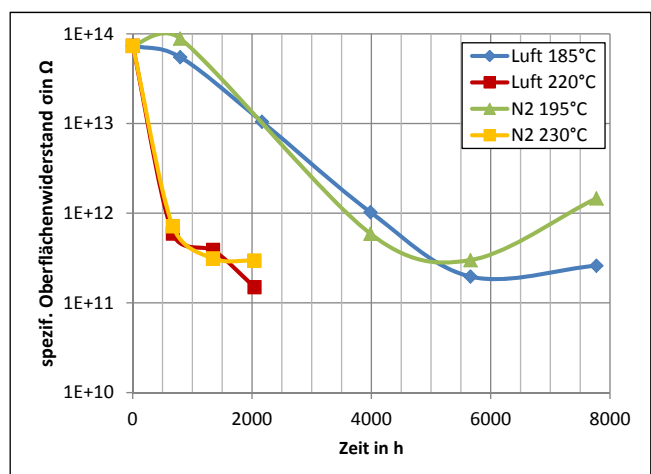
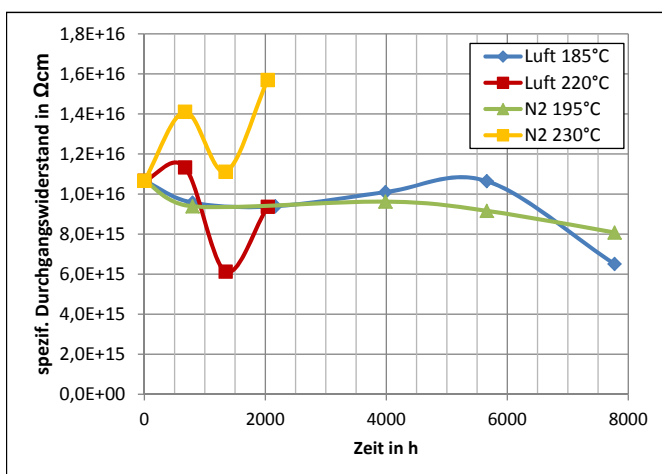


Abbildung 5.28.: Änderung des Durchgangswiderstands (links) und des Oberflächenwiderstands (rechts) des Schichtpresstoffes bei Langzeitlagerung

Einzig innerhalb der dielektrischen Eigenschaften steigt der Verlustfaktor mit der Dielektrizitätszahl. Im Vergleich der drei untersuchten Epoxidharze zeigt sich, dass die Vergussmasse und der Schichtpressstoff ein ähnliches Änderungsverhalten zeigen. Die dielektrischen Eigenschaften nehmen über den Alterungsverlauf ab. Beim Schichtpressstoff geschieht dies stärker, was auf den Einfluss der Glasfasern zurückzuführen ist, da diese mit zunehmender Degradation des Harzes einen größeren Anteil am Gesamtvolumen haben. Die Glasfasern sorgen zudem für einen nahezu alterungsunabhängigen Wert des Durchgangswiderstands und die im Vergleich höchsten Grundwerte aufgrund des hohen spezifischen Widerstands von Glas.

Die Messungen ergeben für die Vergussmasse keine nennenswerte Änderung des Durchgangswiderstands über die Alterung. Da die Leitfähigkeit bzw. der Widerstand eines Kunststoffes nur durch das Vorhandensein von Ladungsträgern beeinflusst werden kann, ist dies ein Hinweis darauf, dass durch den Anstieg des Durchgangswiderstands in den gealterten Proben eine geringere Anzahl monomerer Bestandteile vorhanden ist als im ungealterten Zustand. Dass dies bei den inert gelagerten Proben stärker festzustellen ist zeigt, dass es ein Effekt der thermischen Alterung ist. Da für die langzeitige inerte Einlagerung zudem der dielektrische Verlust als auch die Polarisierung abnehmen, ist in diesem Zusammenhang ein Indikator auf einen Vernetzungseffekt der Polymerketten gegeben.

Der Oberflächenwiderstand des Schichtpressstoffes wird durch Alterung gemindert, während dieser Wert bei der Vergussmasse nahezu konstant bleibt. Bei Betrachtung der gemessenen Probekörper ist daraus zu schließen, dass sich sowohl an der Oberfläche als auch an der Grenzfläche zwischen Faser und Harz durch Ablösungserscheinungen leitfähige Bereiche und Poren ausbilden. Derartige Phänomene sind bei der Untersuchung von Komposit-Isolatoren bereits nachgewiesen worden [96, 97]. Die Verminderung des Oberflächenwiderstands durch leitfähige Zersetzungsprodukte ist weniger wahrscheinlich, da anzunehmen ist, dass die Abbaumechanismen der Harze von Vergussmasse und Schichtpressstoff aufgrund ihres ähnlichen polymeren Aufbaus ebenfalls ähnlich sein werden. Eine abschließende Bewertung dieser Zusammenhänge wird durch die thermoanalytische Untersuchung gegeben.

Die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Formmasse ändern sich in Bezug auf die beschriebenen Faktoren grundsätzlich verschieden. Der dielektrische Verlust und die Polarisierung steigen deutlich an, während die Widerstandswerte um mehrere Größenordnungen fallen. Somit ist nur bei der Formmasse eine signifikante Verschlechterung der Isolierstoffeigenschaften zu ermitteln. Diese sind zudem in ihrem Abbau stark temperaturabhängig. Der Abfall des Durchgangswiderstands um drei Größenordnungen zeigt, dass die Anzahl an beweglichen Ladungsträgern durch fortschreitende Alterung zunimmt. Zudem sind durch den im Harz vorhandenen Füllstoff auch hier Grenzflächeneffekte möglich. Eine Intensitätssteigerung von inneren Teilentladungen kann durch Vorversuche ausgeschlossen werden. Wie beschrieben, zeigen die Probekörper eine sehr ausgeprägte Degradation der Oberfläche mit fortschreitender Alterung, die den Oberflächenwiderstand in hohem Maße beeinflusst.

Das Alterungsverhalten der Formmasse unterscheidet sich stark von den beiden anderen untersuchten Epoxidharzen. Dies ist auf die Harzformulierung zurückzuführen, die sich von den anderen Harzen unterscheidet. Die Korrelationen und Zusammenhänge zum gemessenen Masseverlust geben im folgenden Kapitel vertiefende Hinweise und bilden eine Überleitung zu den durchgeführten analytischen Messungen.

5.3 Ermittlung der Masseänderung

Die Bestimmung des Masseverlusts bei der Einlagerung in Wärmeschränken und die Auswertung der Langzeitbeständigkeit erfolgt nach den reaktionskinetischen Beschreibungsmethoden und bezieht sich auf die Analogie einer Konzentrationsänderung als Abbaukriterium.

Für die Betrachtung der Massenänderung wird lediglich der Anteil des Polymers an der Gesamtmasse berücksichtigt. Dieser wird durch Thermogravimetrische Analyse als arithmetischer Mittelwert aus fünf Restmassebestimmungen errechnet (Tab. 5.9).

Tabelle 5.9.: Ermittelter Füllstoffanteil der untersuchten Epoxidharze

Vergussmasse	1,2 %
Formmasse	74,0 %
Schichtpressstoff	71,9 %

Die Bestimmung der Reaktionsordnung des Abbauverhaltens ist bei der Bestimmung des Masseverlusts ein interessanter Aspekt, da dieser als Basisgröße zum Vergleich von Langzeiteinlagerungen im Wärmeschränk mit den bereits in der Literatur zu findenden Kurzzeitanalysen aus thermischen Verfahren dient. Sofern eine Korrelation zwischen dem Masseverlust und anderen Werkstoffgrößen nachweisbar ist, liefert dies die Grundlage für vergleichende Untersuchungen zwischen chemischer und anwendungstechnischer Sicht.

5.3.1 Bestimmung der Masseänderung bei Langzeiteinlagerung

Das in den Einlagerungsversuchen gemessene Änderungsverhalten der Probekörpermassen wird im Folgenden aufgezeigt. Aufgrund der Degradationserscheinungen ist mit einer über die Zeit kontinuierlichen Abnahme der Masse zu rechnen. Bezogen auf oxidative Prozesse wäre, entsprechend den Erfahrungen aus analytischen Untersuchungen an Modellsubstanzen mit einer Massenzunahme durch Einlagerung von Sauerstoff in die Struktur zu rechnen. In der Literatur ist jedoch nicht belegt, ob diese Menge Sauerstoff groß genug ist, um bei der Degradation von Epoxidharzen nachgewiesen zu werden. Das Abbauverhalten wird zunächst für jeden untersuchten Isolierstoff getrennt beschrieben.

Formmasse

Ausgehend vom Startwert verlieren die Probekörper der Formmasse kontinuierlich an Masse. Dies ist bei beiden Einlagerungsatmosphären zu beobachten. Die Darstellung auf Basis eines reaktionskinetischen Ansatzes ergibt eine linearisierte Auftragung bei Beschreibung durch eine Reaktion nullter Ordnung. Diese Beschreibung ist sowohl für die Alterung unter Luft als auch unter Stickstoffatmosphäre zutreffend und in Abb. 5.29 dargestellt.

Die Berechnung der Regressionsgeraden durch lineare Extrapolation führt zu Bestimmtheitsmaßen zwischen 0,96 und 0,99. Es fällt auf, dass die Formmasse einen hohen Masseverlust des Polymeranteils über die Zeit zu verzeichnen hat. Unter Berücksichtigung der Herstellerangabe für einen 20 000 h Temperaturindex von 180 °C erscheinen die ermittelten Masseverluste relativ hoch. Da für den technischen Bereich Masseverlustgrenzen von ca. 5 % für die Bestimmung von Langzeitkennwerten angesetzt werden, zeigt sich bei der Formmasse bei 185 °C be-

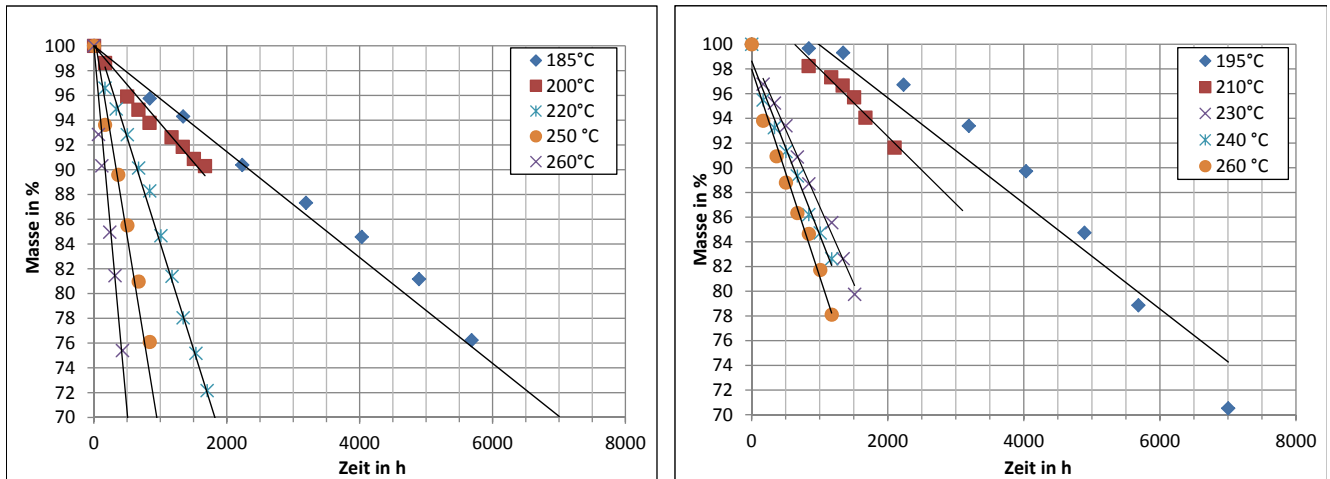


Abbildung 5.29.: Linearisierte Darstellung nullter Ordnung der Massenänderung der Formmasse bei Einlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

reits nach 5 000 h ein Masseverlust von ungefähr 20 %. Dies ist unabhängig von der gewählten Einlagerungsatmosphäre. Da der für die Extrapolation normativ notwendige kürzeste Zeitpunkt zum Erreichen des Grenzwertkriteriums auf 5 000 h festgelegt ist, wird der zu diesem Zeitpunkt vorhandene Restmassewert als Bewertungskriterium zur Erzeugung einer Lebensdauergeraden herangezogen. Dieser wird für die Formmasse auf 20 % Masseverlust festgelegt.

Vergussmasse

Bei der Vergussmasse wird der bei der Lagerung entstehende Masseverlust direkt als Maß für die Alterung angenommen. Die Auftragung des Masseverlust und die damit verbundene Bestimmung der Reaktionsordnung führt bei der Vergussmasse unter Luftatmosphäre zu einer Linearität nach erster Ordnung (Abb. 5.30).

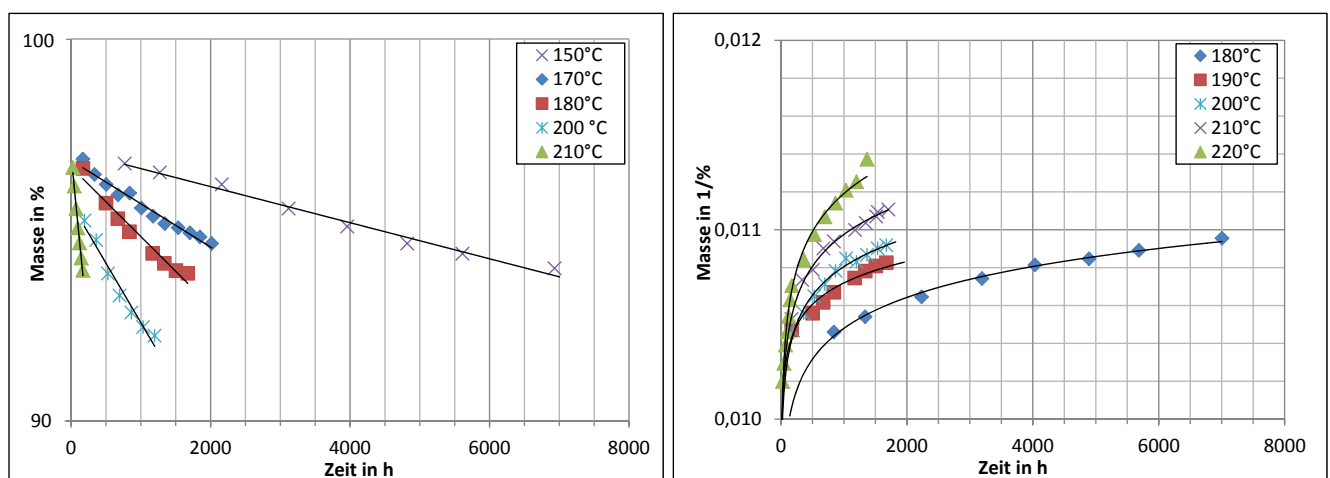


Abbildung 5.30.: Darstellung der Masseänderung der Vergussmasse bei Einlagerung in Luftatmosphäre mittels einer Reaktion erster Ordnung (links) und Stickstoff nach zweiter Ordnung (rechts)

Die lineare Regressionsrechnung führt zu Ausgleichsgeraden mit Werten des Bestimmtheitsmaß von 0,95 bis 0,998. Die Einlagerung in Stickstoff führt, anders als bei der Betrachtung der Biegefestigkeit bei Auftragung nach zweiter Ordnung nicht zu einer linearisierten Darstellung. In dieser Auftragung erfolgt die beste Übereinstimmung für einen exponentiellen Zusammenhang. Dies entspricht einer Reaktionsordnung größer zwei und zeigt, dass die Mechanismen des Masseabbaus unter diesen Bedingungen einen hohen Grad an Komplexität besitzen. Zudem ist der Schluss zulässig, dass die Änderung der Biegefestigkeit in einem nicht-linearen Zusammenhang zur Masseänderung steht. Somit ist bei der Vergussmasse ein Wechsel der Abbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit der Umgebungsatmosphäre erkennbar.

Bei der Bestimmung der Ausgleichsgeraden zeigt sich insbesondere für die Messungen unter Luftatmosphäre, dass sich die Geraden mit der Ordinatenachse in dieser Darstellung bei Werten schneiden, die unter dem Ausgangswert von 100 % liegen. Der Schnittpunkt liegt im Mittel von allen Temperaturen bei ca. 97 %. Die Probekörper der Vergussmasse verlieren bereits kurz nach Beginn der Einlagerung ca. 3 % an Masse, die in die Gesamtbetrachtung mit eingebracht werden müssen. Zur Prüfung dieses Zusammenhangs wurden thermogravimetrische Messungen unter isothermen Bedingungen bei den untersuchten Einlagerungstemperaturen durchgeführt (Abb. 5.31).

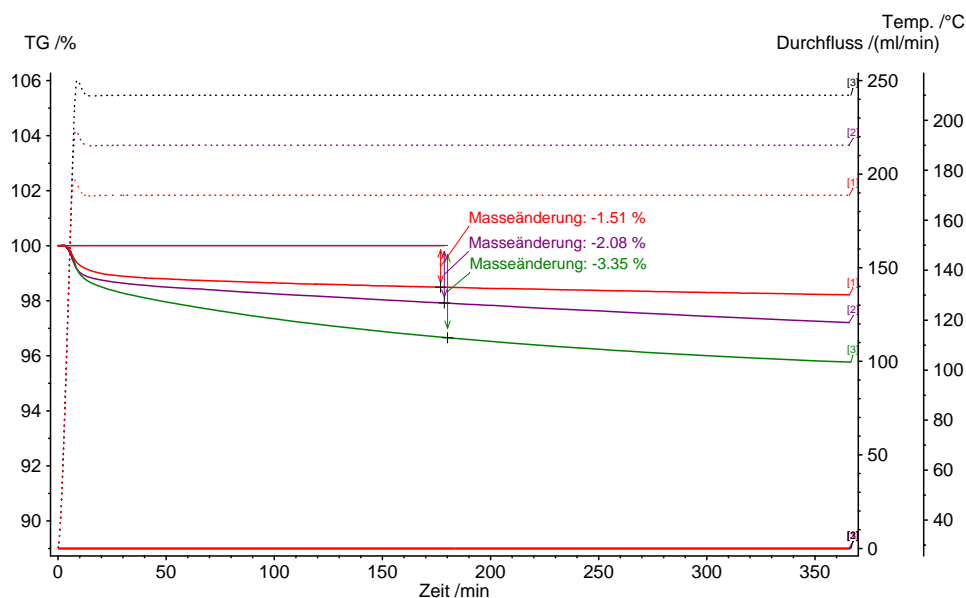


Abbildung 5.31.: TGA-Messung in Luftatmosphäre von ungealterter Vergussmasse unter isothermen Bedingungen bei 170 °C, 190 °C und 210 °C

In der isothermen Messung stellt sich unabhängig von der eingestellten Temperatur direkt nach Abschluss der Aufheizrate ein Masseverlust von ca. 1 % ein, der innerhalb von 180 min weiter ansteigt. Für die Messung in Stickstoff ergeben sich nahezu analoge Werte. Dies deckt sich mit den Annahmen aus den Langzeitlagerungen. Diese schnelle Abnahme der Masse zu Beginn der Einlagerung ist auf eine Ausgasung von unvernetzten niedermolekularen Bestandteilen im Harz zurückzuführen. Untersuchungen von [98] zur Degradation von amingehärteten Epoxidharzen weisen auf Anteile von Wasser und Aminresten des Härters hin.

Dementsprechend wird bei der Lebensdauerbeschreibung dieser Einfluss mit in die Betrachtung einbezogen und die thermische Beständigkeit als Vergleichsbasis mit einem Wert von 92 %

Restmasse ermittelt. Dies entspricht den ermittelten 3 % Masseverlust zusätzlich zu dem in der Praxis empfohlenen Wert von 5 %.

Schichtpressstoff

Durch den Schichtaufbau des Pressstoffes mit Glasfasergewebe ist zu erwarten, dass sich die Massenänderung durch die abweichenden Oberflächenverhältnisse des Gesamtsystems, bedingt durch die Harz-Faser-Struktur, im Vergleich zur ungefüllten Vergussmasse trotz ähnlicher Harzbasis unterschiedlich verhält. Die Auftragung der Masse über die Einlagerungszeit zeigt für den Schichtpressstoff einen kontinuierlichen Abbauprozess. Der prozentuale Wert bezieht sich auch hierbei auf den rein polymeren Anteil des Werkstoffs (Abb. 5.32).

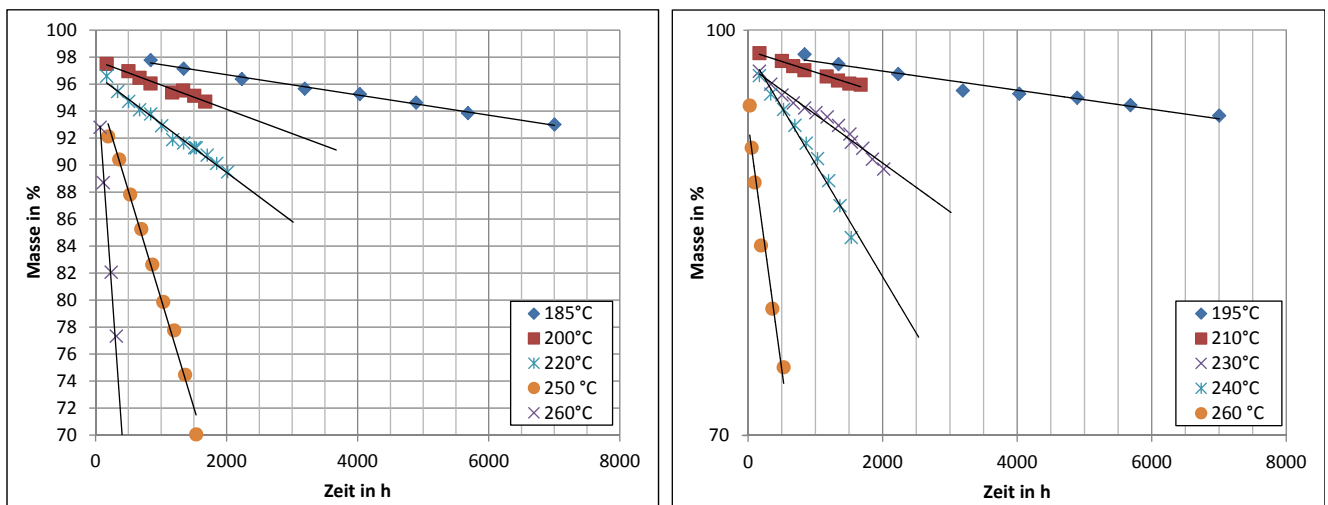


Abbildung 5.32.: Linearisierte Darstellung der Masseänderung des Schichtpressstoffes bei Einlagerung in Luftatmosphäre mittels einer Reaktion nullter Ordnung (links) und Stickstoff nach erster Ordnung (rechts)

Die Linearisierung der Masseverlustverläufe ergibt für den Einlagerungszustand in Luft einen Abbau nullter Ordnung und in Stickstoff einen Abbau erster Ordnung. Es zeigen sich für alle Verläufe hohe Werte des Bestimmtheitsmaß nach der linearen Regression im Bereich 0,97 bis über 0,99. Lediglich der Verlauf bei 260 °C in Stickstoff fällt mit 0,958 leicht ab. Die erhöhte Streuung bei den Einlagerungstemperaturen über 250 °C sind damit zu begründen, dass der Werkstoff nahe an seiner Zersetzungstemperatur eingelagert wird. Dies ist an dem deutlich beschleunigten Degradationsprozess zu erkennen. So sind bereits nach 48 h Masseverluste von ca. 10 % zu verzeichnen. Höhere Einlagerungstemperaturen sind daher nicht zielführend.

Die Thermogravimetrische Analyse zeigt am Schichtpressstoff, wie schon bei der Vergussmasse, einen initialen Masseverlust bei Temperaturen bis 150 °C von ca. 3 %. Ebenso zeigt die Interpolation der linearisierten Abbauverläufe generell Schnittpunkte mit der Ausgangszeit von null Stunden im Bereich von 97 % bis 98 %. Aus diesem Grund wird, wie bereits bei der Vergussmasse beschrieben, der zur Lebensdauerbetrachtung herangezogene Restmassewert für den Schichtpressstoff auf 92 % festgelegt.

5.3.2 Extrapolation des Langzeitverhaltens auf Basis des Masseverlusts

Als Vergleichsbasis zu den anderen Werkstoffkenngrößen wird auch bei der Ermittlung des Masseverlusts ein Temperaturindex für 8 000 h abgeleitet. Die hierzu ermittelten Grenzwerte zur Beschreibung sind zusammengefasst in Tab. 5.10 dargestellt. Die Erstellung der Lebensdauergeraden führt zu den Extrapolationswerten für 8 000 h in Anlehnung an die durch reaktionskinetische Auswertung nach [67] ermittelten Langzeitwerte (Tab. 5.11).

Tabelle 5.10.: Masseverlustgrenzwerte zur Bestimmung des Temperaturindex

Formmasse	20 %
Vergussmasse	8 %
Schichtpressstoff	8 %

Tabelle 5.11.: Temperaturindex auf Basis des Masseverlusts für 8 000 h

	Temperaturindex für 8 000 h	
	Luft	Stickstoff
Formmasse	173 °C	183 °C
Vergussmasse	154 °C	180 °C
Schichtpressstoff	185 °C	195 °C

Die Ergebnisse zeigen auch bei der Bestimmung des Temperaturindex über den Masseverlust für die drei Epoxidharze unterschiedliche Resultate im Vergleich untereinander und in Bezug auf das atmosphärenabhängige Alterungsverhalten. Die Vergussmasse zeigt die größten Unterschiede und eine Erhöhung des Temperaturindex von 26 °C durch Wegfall oxidativer Einflüsse. Der Schichtpressstoff und die Formmasse zeigen eine Verbesserung von 10 °C. Die ermittelten Temperaturindices und deren atmosphärenabhängigen Unterschiede entsprechen bei Vergussmasse und Schichtpressstoff in ihrer Größenordnung den auf die Biegefestigkeit bezogenen Ergebnissen. Die Stickstoffwerte der Formmasse zeigen unter inerten Bedingungen eine Verbesserung, während dies bei Betrachtung der Biegefestigkeit nicht zu beobachten ist. Somit ist für die untersuchten Epoxidharze eine Langzeitaussage auf Basis des Masseverlusts bei geeigneter Wahl des Grenzwerts durchführbar.

5.3.3 Korrelation mit anderen Werkstoffeigenschaften

Die Masseänderung gibt als einzige Eigenschaft bei der Ermittlung der thermischen Stabilität eine Aussage über den reaktiven Umsatz des Werkstoffes, wodurch es in besonderem Maße von Interesse ist zu prüfen, inwieweit die Masseänderung der Epoxidharze mit anderen Werkstoffkenngrößen korreliert. Diese Information ist entscheidend, da eine Vielzahl der in der Vergangenheit zum Degradationsverhalten von Epoxidharzen durchgeführten Untersuchungen auf Basis von Thermogravimetrischen Analysen entstanden sind. Da dieses Verfahren ebenfalls den Masseverlust als Bewertungskriterium hat, ist für einen Vergleich ein solcher Übertrag notwendig.

Da der Zusammenhang zwischen Härte und Biegefestigkeit bereits beschrieben wurde, wird hier lediglich der Vergleich der Masse zur Biegefestigkeit vorgenommen. Bei den elektrischen

Kenngrößen wird der Vergleich zum Durchgangswiderstand gezogen, da hier zu klären ist, ob dessen Änderung durch flüchtige Monomere und Radikale zu begründen ist, die beim Austritt zu einer Massereduzierung führen.

Vergleich von Masse zu Biegefestigkeit

Sowohl der Masseverlust als auch die Biegefestigkeit sind Kenngrößen, die nach den anerkannten Normen für Elektroisolierstoffe zur Extrapolation und Temperaturindexbestimmung herangezogen werden. Aus diesem Grund wurde an den Epoxidharzen eine vergleichende Analyse durchgeführt und der reaktionskinetische Ansatz verwendet. Im Zuge dieser Auswertung wurde für jeden Abbau eine Reaktionsordnung bestimmt.

Der Vergleich der Reaktionsordnungen zeigt, dass für alle drei Epoxidharze unter den jeweils verschiedenen Atmosphären sowohl für die Darstellung der Biegefestigkeitsänderung als auch des Masseverlusts die gleiche Reaktionsordnung angewendet werden kann. Diese entsprechen der Auftragung in Tab. 5.2. Ausnahme bildet die Vergussmasse unter inerten Bedingungen, bei der ein verlangsamter Masseverlust zu erkennen ist. Dies deutet auf eine Reaktionsordnung größer zwei hin. Eine Korrelation bezüglich der Degradationsgeschwindigkeit zwischen den beiden Kenngrößen ist nicht nachweisbar. Die Auftragung grenzwertabhängiger Lebensdauergeraden zeigt zudem, dass die Reaktionsarten der Degradation ebenfalls übereinstimmen. Unter inerten Bedingungen zeigen Vergussmasse und Schichtpressstoff einen diffusionsgetriebenen Reaktionsfortschritt. Die Formmasse zeigt einen autokatalytischen Mechanismus. Das Verhalten der drei Epoxidharze in Luft entspricht ebenfalls einem autokatalytischen Mechanismus. Es fällt allerdings auf, dass dieser bezogen auf die Masseänderung schwächer ausgeprägt ist als bei Betrachtung der Biegefestigkeit. Dies zeigt, dass während der Degradation bei allen drei Varianten eine Einlagerung von Sauerstoff in das Netzwerk stattfindet, der die beschleunigte Massenabnahme zum Teil kompensiert.

Mit der Auftragung der Biegefestigkeitsänderung über die Massenänderung wird der Zusammenhang beider Kenngrößen betrachtet (Abb. 5.33 bis 5.35). Die Formmasse zeigt bei der Auswertung entgegen der bisherigen Tendenz eine geringe Korrelation. Die Streubreite der Werte erlaubt unter Luft eine Genauigkeit von ca. 6 % und unter Stickstoff von ca. 3 % Masse für einen definierten Biegefestigkeitswert. Die bei der Formmasse ermittelten Masseverlustwerte liegen allerdings deutlich höher als bei der Vergussmasse.

Bezüglich des Verhältnisses von Masse zu Biegefestigkeit ist im Vergleich der beiden Einlagerungsbedingungen kein anfänglicher Masseverlust für den Beginn der Biegefestigkeitsabnahme zu erkennen. Dieses Verhalten passt zu dem Ergebnis der Temperaturindexbestimmung, nachdem keine signifikante Differenz des Indexwertes bei Änderung der Einlagerungsatmosphäre zu erkennen ist. Eine Masseabweichung durch in das Netzwerk eindiffundierenden Sauerstoff ist feststellbar. Die Differenz beträgt bei 50 % Restbiegefestigkeit ungefähr 4 %. Dies zeigt, dass Sauerstoff in die Struktur gelangt, jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Biegefestigkeit besitzt. Entstehende Spaltprodukte werden bevorzugt durch die Reaktion mit Sauerstoff abgetragen.

Die Gegenüberstellung der Vergussmasse zeigt eine gute Korrelation zwischen der Masse und der Biegefestigkeit. Sowohl unter Luft als auch unter Stickstoff ist die Streubreite der Werte gering. Unter Luft ist eine mit einer Streubreite von lediglich ca. 1 % Masseverlustunterschied abweichende Zuordnung der Biegefestigkeit für alle gemessenen Temperaturen möglich.

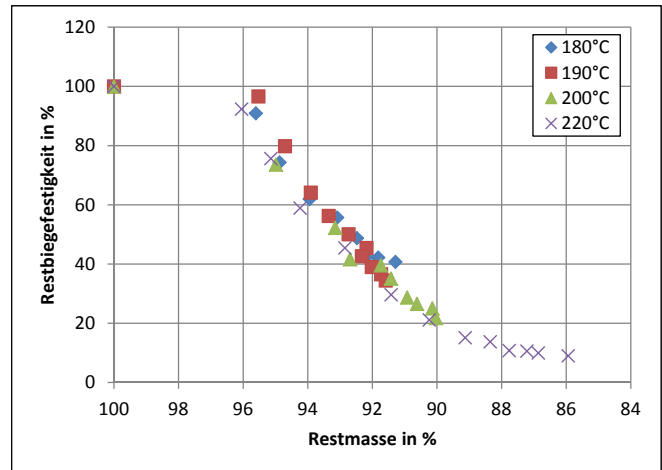
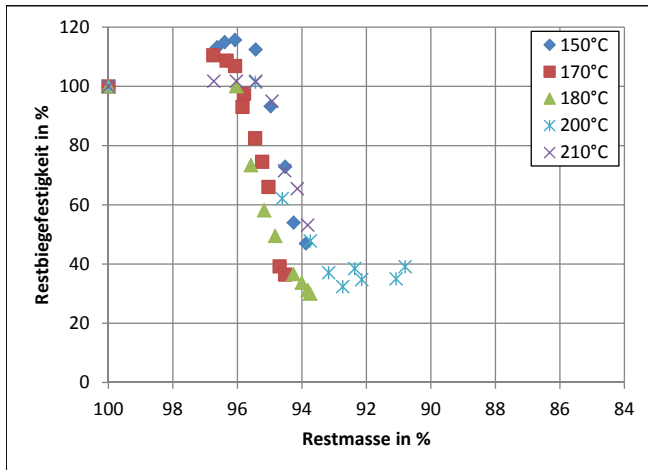


Abbildung 5.33.: Vergleich von Masse zu Biegefestigkeit der Vergussmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

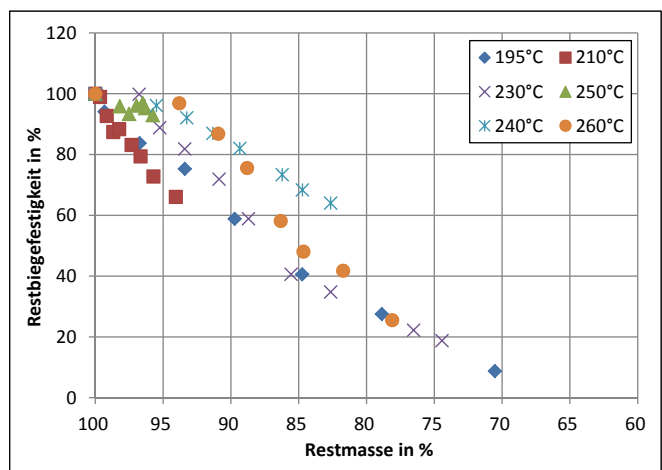
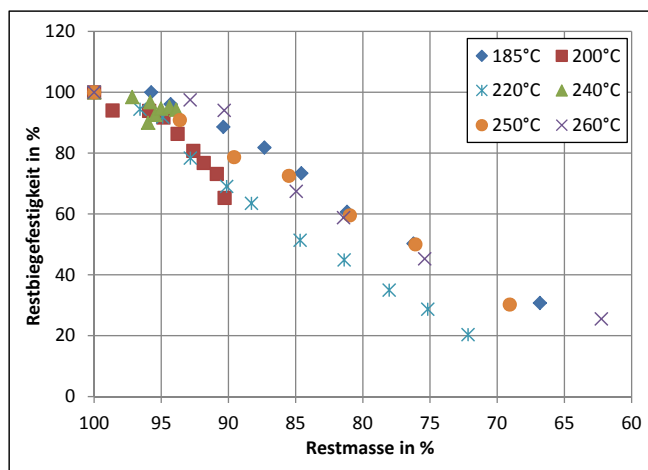


Abbildung 5.34.: Vergleich von Masse zu Biegefestigkeit der Formmasse bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

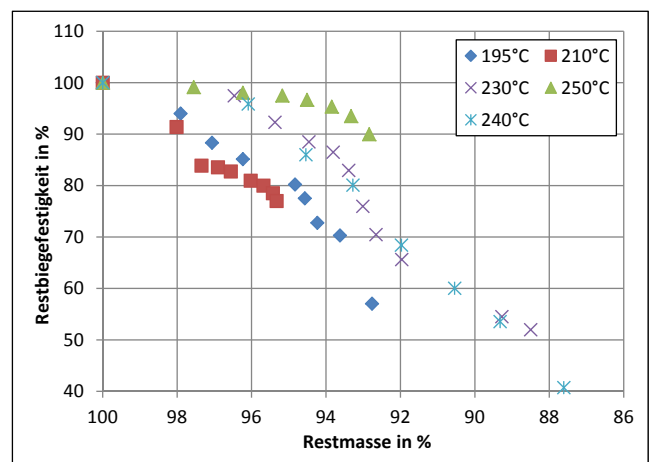
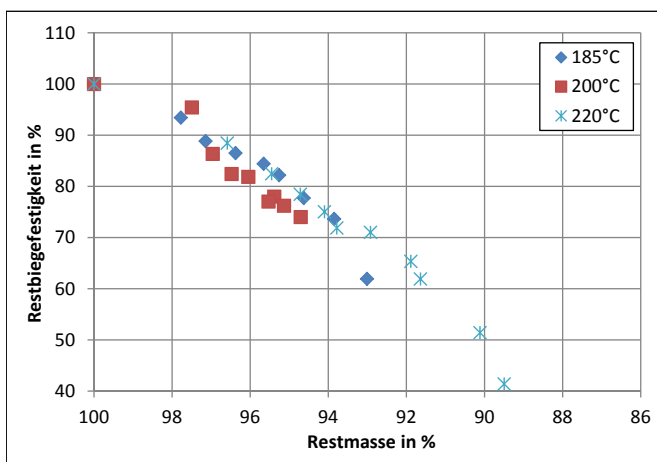


Abbildung 5.35.: Vergleich von Masse zu Biegefestigkeit des Schichtpressstoffes bei Langzeitlagerung in Luft (links) und Stickstoff (rechts)

Unter Stickstoff liegt diese Streubreite nochmals niedriger im Bereich von unter 0,5 % Massendifferenz. Zudem zeigt sich der Anfangsmasseverlust von ca. 3 % nochmals sehr deutlich. Erst ab diesem Wert setzt bei der Vergussmasse eine Änderung der Biegefestigkeit ein, was die Ausgasung von unvernetzten Bestandteilen bestätigt, da diese keinen Einfluss auf die mechanische Festigkeit haben.

Unter Luftatmosphäre nimmt die Biegefestigkeit bezogen auf die Masse schneller ab als unter inerten Bedingungen. Dies deutet auf eingelagerten Sauerstoff hin, der langfristig für die Netzwerkdegradation mit verantwortlich ist. Zudem entweichen durch die Reaktion mit Sauerstoff flüchtige Bestandteile aus dem Harz.

Die Darstellung für den Schichtpressstoff zeigt ein deutlich differenziertes Bild zwischen den Einlagerungsatmosphären. Unter Luftlagerung ergibt sich eine geringe Streubreite. Die Biegefestigkeit lässt sich innerhalb von ca. 1 % Masseänderung definieren. Zudem ist ein Anfangsmasseverlust zu erkennen. Dieser liegt bei ungefähr 2 %.

Oberhalb von 90 % Restbiegefestigkeit weist die Auftragung unter Stickstoff eine Streubreite von ca. 6 % auf, was in Anbetracht des generell niedrigen Gesamtmasseverlusts von maximal 12 % keine Korrelation zulässt. Dies verhindert eine Lebensdauerabschätzung oberhalb der 90 % Restbiegefestigkeit. Unterhalb dieses Werte nimmt die Streubreite ab. Allerdings ist dies primär dadurch zu begründen, dass die Messwerterfassung bei 250 °C nur bis 89 % Restmasse erfolgt ist. Die Gründe für diese Abweichung können auf der vorliegenden Basis allerdings nicht geklärt werden. Der Einfluss der Glasfasern auf die mechanische Festigkeit und der Zusammenhalt der Faser-Matrix-Struktur ist dominant gegenüber der Änderung des Polymeranteils des Schichtpressstoffes.

Vergleich von Masse zum elektrischen Durchgangswiderstand

Die Messung des elektrischen Durchgangswiderstands hat gezeigt, dass die Änderungsrichtung dieser Eigenschaft werkstoffabhängig ist. Daher ist auch die Übertragung auf den Bezug zur Masseänderung spezifisch. In den Gegenüberstellungen lässt sich so ein stark differenziertes Bild erkennen (Abb. 5.36 bis 5.38).

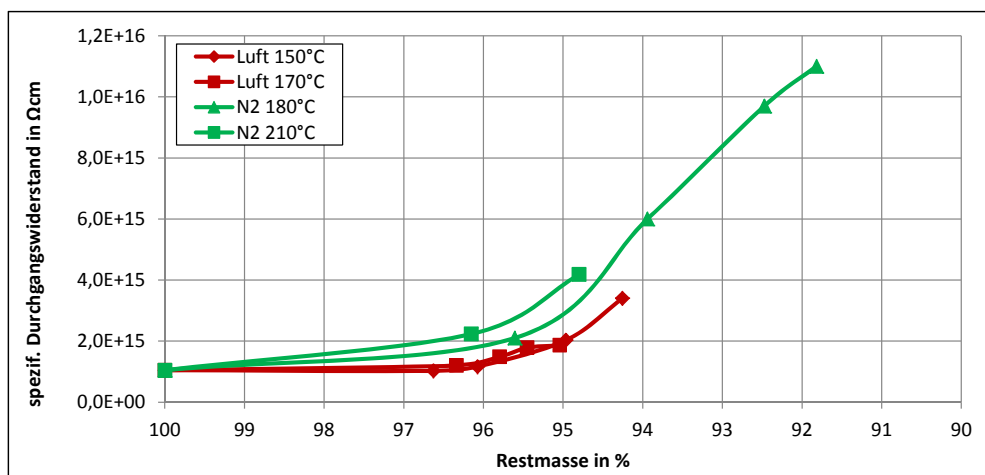


Abbildung 5.36.: Vergleich von Masse zum elektrischen Durchgangswiderstand der Vergussmasse bei Langzeitlagerung

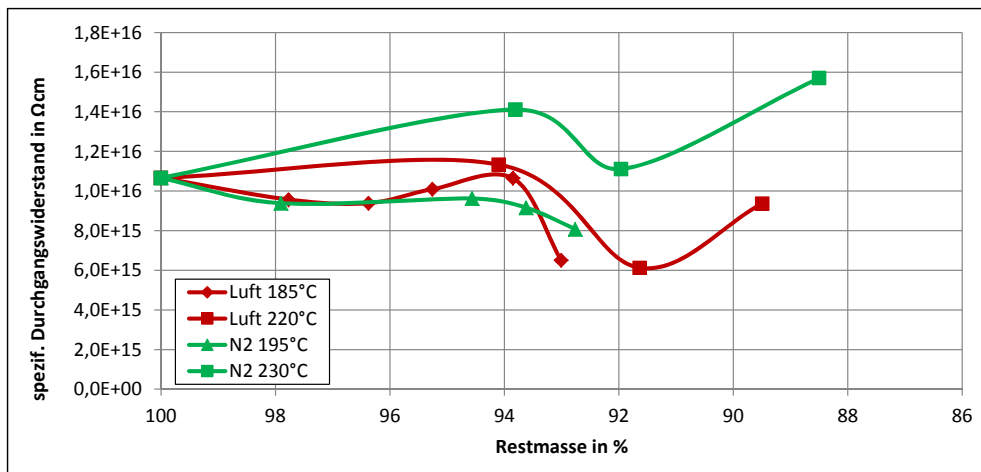


Abbildung 5.37.: Vergleich von Masse zum elektrischen Durchgangswiderstand des Schichtpressstoffs bei Langzeitlagerung

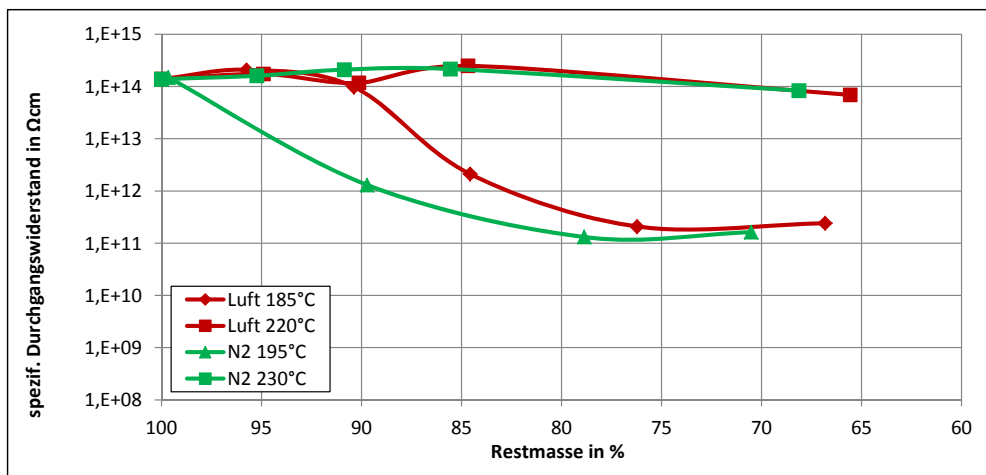


Abbildung 5.38.: Vergleich von Masse zum elektrischen Durchgangswiderstand der Formmasse bei Langzeitlagerung

Die Formmasse (Abb. 5.38) zeigt eine Abnahme des Widerstands, die bei niedrigen Temperaturen über längere Zeit stärker ausfällt als bei den höheren Temperaturen mit kürzerer Lagerungszeit. Hier stellt sich bereits innerhalb weniger hundert Stunden ein hoher Masseverlust ein, der lediglich geringe Auswirkung auf den Durchgangswiderstand hat. Der Masseverlust entsteht somit primär durch die starke Oberflächendegradation. Bei niedrigeren Temperaturen sorgt die Degradation im Inneren für die Abspaltung von Monomeren und Bildung von anderen niedermolekularen Ladungsträgern, welche die Leitfähigkeit der Formmasse erhöhen. In Luft bei 185 °C zeigt die Formmasse bezogen auf den gemessenen Widerstand einen größeren Masseverlust. Der Abtrag von niedermolekularen Bestandteilen durch die Reaktion mit Sauerstoff erscheint höher als bei 195 °C in Stickstoff. Dies deckt sich mit den Temperaturindexwerten auf Basis des Masseverlusts.

Die Vergussmasse zeigt eine gute Korrelation zwischen Masse und Durchgangswiderstand. Für alle Temperaturen und Atmosphären ist zu erkennen, dass der Durchgangswiderstand in gleicher Art und Weise mit der Massenabnahme steigt. Oberhalb von 3 % Anfangsmasseverlust tritt eine Widerstandsänderung ein. Daher hängt der Widerstandswert vom Anteil der im Netzwerk

enthaltenen flüchtigen Bestandteile direkt ab. Dass dieser Wert mit zunehmendem Alterungsfortschritt steigt, ist ein Indiz dafür, dass der nicht degradierte Restteil des Netzwerks sich nach Abspaltung eines Kettensegmentes neu vernetzt.

Es ist auszuschließen, dass dieser Anstieg aus dem anfänglichen Ausgasen von Restmonomeren und Feuchtigkeit resultiert, da der Widerstand bei 97 % Restmasse bei allen gemessenen Temperaturen dem Ausgangswert im Neuzustand entspricht. Die Änderung des elektrischen Durchgangswiderstands beim Schichtpressstoff ist stark vom Einfluss der Glasfasergelege abhängig. Die Auftragung zeigt, dass der Abbau des Harzes einen deutlichen Masseverlust hervorruft, dies sich allerdings nicht wesentlich auf den Durchgangswiderstand auswirkt. Trotz eines Masseverlusts von teilweise 10 % liegen die Widerstandswerte alle innerhalb einer engen Spanne von deutlich weniger als einer Größenordnung. Dies bedeutet, dass durch den Einfluss der Glasfaser mit dieser Darstellung keine weiterführenden Erkenntnisse über das Harz gewonnen werden können.


5.3.4 Bewertung der Übertragbarkeit auf thermische Analyseverfahren

Die Betrachtung des Masseverlusts bei Langzeitlagerung und die durchgeführten Gegenüberstellungen haben gezeigt, dass diese Kenngröße als ein Bewertungskriterium zur Lebensdaueranalyse angewendet werden kann. Die Reaktionsordnungen und -mechanismen zur Beschreibung des Masseverlusts entsprechen denen der Biegefestigkeitsabnahme, so dass hier eine Korrelation zu erkennen ist. Zudem zeigt sich, dass der Masseverlust eine atmosphärenabhängige Bewertung der thermischen Langzeitstabilität zulässt. Die Bestimmung des Temperatur-index liefert Werte in der gleichen Größenordnung bei Annahme eines Grenzwertkriteriums, das nach normativen Vorgaben empfohlen wird. Die Formmasse zeigt einen sehr hohen Masseverlust und eine starke Degradation der Oberfläche.

Es kann für die Epoxidharze eine Korrelation zu den Festigkeitswerten gefunden werden und zusätzlich in Bezug auf elektrische Werte ein werkstoffspezifischer Zusammenhang aufgezeigt werden. Zudem liefert dieser Vergleich Hinweise auf die im Harz ablaufenden Mechanismen. Es können bei der Formmasse Rückschlüsse ein hohes Maß an niedermolekularen Spaltprodukten gefunden werden, die in sauerstofffreier Umgebung in höherer Anzahl im Harz verbleiben als unter oxidativen Bedingungen und mit zunehmender Alterung in ihrer Anzahl steigen. Zudem kann bei allen Epoxidharzen die Einlagerung von Sauerstoff mit zunehmender Degradation nachgewiesen werden. An der Vergussmasse zeigt sich, dass der fortschreitende Masseverlust mit einer Erhöhung des Durchgangswiderstands einhergeht. Dies geschieht temperatur- und atmosphärenunabhängig.

Thermoanalytische Messmethoden, die im Kurzzeitversuch die Degradation anhand des Masseverlusts prüfen, können so zusätzliche Informationen über das Langzeitverhalten liefern. Die aus der Literatur erarbeiteten Beschreibungen zur Degradation sind somit für die Beschreibung der untersuchten Harze relevant. Durch die Hinzunahme derartiger Messverfahren steigt der Informationsgehalt für eine vollständige Werkstoffcharakterisierung. Die messtechnischen Möglichkeiten dienen der Ermittlung von Zersetzungsprodukten und zur Bewertung des Reaktionsmechanismus bei der Degradation.

Im folgenden Kapitel werden mit thermischen Analyseverfahren aus dem Werkstoffverhalten abgeleiteten Hypothesen geprüft. Zunächst werden die gewonnenen Erkenntnisse für jedes der drei Epoxidharze zusammengefasst. Es ist zu klären, ob die Mechanismen der Kurzzeitmessungen auf das Langzeitverhalten übertragbar sind. Da die Anwendung des linearen Arrheniusan-



satz bei der Extrapolation von Werkstoffkennwerten für Epoxidharze zu ungenauen Ergebnissen führt, wird dieser Aspekt im Besonderen betrachtet.

6 Thermoanalytische Untersuchung des Degradationsverhaltens

Auf Grundlage der bisher erzielten Erkenntnisse werden die drei Epoxidharze mittels thermischer Messmethoden analysiert. Es ist zu beachten, dass die meisten analytischen Messmethoden bei vernetzten Systemen wenig Informationsgehalt liefern. Physikalische Zustandsänderungen, die bei thermoplastischen Kunststoffen zu finden sind, kommen bei vernetzten Systemen nicht oder nur in sehr schwacher Ausprägung vor. Aussagen sind nur über Messmethoden zu treffen, die ihren Informationsgehalt aus dem chemischen Zersetzungsverhalten ziehen. Derartige Analyseverfahren wurden für die weiterführende Untersuchung der Epoxidharze eingesetzt. Ziel ist es, die Aussagen und Hypothesen aus den Bestimmungen der Werkstoffkenngrößen zu bestätigen und in Bezug auf die relevanten Strukturänderungen detaillierter herauszuarbeiten. Zu diesem Zweck werden im Folgenden die aus den bisher beschriebenen Langzeituntersuchungen erzielten Erkenntnisse zusammengefasst. Diese dienen als Grundlage zur weiterführenden Beschreibung.

6.1 Ergebnisse der Werkstoffcharakterisierung aus Langzeitversuchen

Die Veränderungen der Werkstoffeigenschaften bei der Einlagerung im Wärmeschrank erlauben Rückschlüsse auf die strukturellen Änderungen. Diese sind abhängig von der chemischen Zusammensetzung und zeigen auf, dass die verschiedenen möglichen Reaktionsmechanismen in spezifischen Ausprägungen vorkommen. Jedes Epoxidharz zeigt individuelle Eigenarten im Abbau, die auf Bestandteile des Netzwerks zurückzuführen sind. Ebenso sind Gemeinsamkeiten im Abbau auf ähnliche Strukturelemente zurückzuführen. Die aus den Langzeitlagerungen abgeleiteten Degradationserscheinungen sind für jedes untersuchte Epoxidharz im Folgenden aufgezeigt.

Vergussmasse

Die Vergussmasse zeigt im Vergleich der drei untersuchten Isolierstoffe die größte Abhängigkeit von der Einlagerungsatmosphäre. Die sich aus der Extrapolation auf 8 000 h ergebenden Temperaturindexwerte für die thermische Beständigkeit liegen bei den Prüfkriterien Biegefestigkeit und Masseverlust unter inerten Bedingungen über 30 °C oberhalb der gemessenen Werte unter Luft. Diese Differenz steigert sich rechnerisch mit zunehmender Extrapolationszeit.

Der Abbau unter Luft kann mit einer Reaktion erster Ordnung und der Abbau unter Stickstoff mit einer Reaktion zweiter Ordnung definiert werden. Der Abbau verläuft unter oxidativen Bedingungen in Form einer Autokatalyse, was bedeutet, dass die Abbaugeschwindigkeit über die Zeit steigt. Das Abbauverhalten in Stickstoff läuft verlangsamt ab und somit diffusionskontrolliert. Unter Luft ist eine anfängliche Zunahme der Biegefestigkeit um bis zu 20 % zu erkennen. Bei 150 °C wird so der Anfangswert erst nach ca. 3 500 h unterschritten.

Das Verformungsverhalten der Vergussmasse ändert sich mit zunehmender Degradation von einem flexiblen Biegeverhalten mit plastischen Verstreckungen auf ein zunehmend verformungsloses und sprödes Bruchverhalten mit glasartigen Bruchkanten. Dieses Verhalten ist bei beiden Einlagerungsatmosphären zu beobachten und mit dem vorhandenen Restwert der Biegefestigkeit korrelierbar.

Bei Einlagerungstemperaturen unter 210 °C sind, bis auf die zunehmende Verfärbung des Materials, keine oberflächlichen Degradationen zu beobachten. Ebenso ist die Abnahme der geometrischen Abmessungen sehr gering.

Es zeigt sich zudem eine Erhöhung der Kugeleindruckhärte um 60 % bei beiden Atmosphären, sowie ein Abfall unter Luft bei hohen Degradationszuständen.

Der dielektrische Verlustfaktor fällt bei einem Ausgangswert von 0,014 nach 8 000 h auf 0,011 unter Luft und 0,004 unter Stickstoff. Die Dielektrizitätszahl nimmt unter Stickstoff leicht ab.

Der Oberflächenwiderstand ändert sich kaum, der Wert des Durchgangswiderstands verdoppelt sich unter Luft und steigt unter Stickstoff um eine Größenordnung.

Die Masse ändert sich entsprechend der gleichen Reaktionsordnungen wie die Biegefestigkeit. Es ist bei allen Einlagerungstemperaturen nach wenigen Stunden ein Masseverlust von 3 % zu beobachten. Zudem ist eine mit dem Abfall der Festigkeit zunehmende Differenz der Restmassen zwischen den Einlagerungsatmosphären von bis zu 1,5 % zu beobachten. So nimmt die Masse im Verhältnis zur Festigkeit unter inerten Bedingungen schneller ab.

Es ist eine Korrelation des Masseverlusts mit dem Anstieg des Durchgangswiderstands zu sehen. Aus diesen beobachteten Faktoren ergeben sich folgende Hinweise auf das Degradationsverhalten der Vergussmasse:

- Es ist eine Degradation des Netzwerks zu erkennen. Die Zunahme der Sprödigkeit ist ein Hinweis auf die Auflösung des Netzwerkes durch Kettenbrüche. Es ist zudem möglich, dass die aufgebrochenen Vernetzungsstellen sich zu kleineren Einzelmolekülen neu vernetzen.
- Die chemische Struktur der Vergussmasse beinhaltet Kettensegmente, die als oxidationsanfällig zu bewerten sind. Der Sauerstoff führt zu einem autokatalytisch beschleunigten Abbau der Struktur. Dieser ist dominant gegenüber thermischen Mechanismen.
- Die Erhöhung der Biegefestigkeit und die ermittelte Differenz im Masseverlust unter Luft zeigen die Einlagerung von Sauerstoff ins Netzwerk. Dieser sorgt für eine erhöhte Vernetzungsdichte.
- Die Erhöhung der Härte ist ein Hinweis für eine Dehydratisierungsreaktion, die unter Abspaltung von Wasser die Beweglichkeit des Netzwerkes herabsetzt. Diese zeigt sich atmosphärenunabhängig.
- Die Anzahl an Monomerbestandteilen und anderen Ladungsträgern nimmt mit der Zeit ab. Unter Stickstoff tritt dies stärker auf und ist nicht auf die Ausgasung von verarbeitungsbedingten Restmonomeren zurückzuführen.
- Der sich unter Stickstoffatmosphäre verlangsamende Abbau zeigt einen diffusionsabhängigen Alterungseffekt. Es zeigt sich, dass vermehrt große Molekülreste abgespalten werden, die eine schlechte Polarisierung zeigen und durch ihre Größe am Ausdiffundieren gehindert werden.

- Die Abnahme der Polarisierung und der dielektrischen Verluste deuten auf einen zunehmenden Vernetzungseffekt hin. Dieser Effekt ist unter Stickstoff stärker zu beobachten.

Schichtpressstoff

Das Abbauverhalten des Schichtpressstoffes wird von den eingebrachten Glasfaserlagen mitbestimmt. Es sind auch hier atmosphärenabhängige Degradationseffekte zu erkennen.

Die Betrachtung der Biegefestigkeitsänderung zeigt beim Temperaturindex unter inerten Bedingungen eine Verbesserung von ca. 10 °C gegenüber der Einlagerung in Luft. Die Harzbasis ist temperaturstabiler als die Vergussmasse. Das gilt für den Kurzzeit- und Langzeitbereich.

Einlagerungstemperaturen über 250 °C führen atmosphärenunabhängig zu einer sehr schnellen Degradation mit hohen Eigenschafts- und Masseverlusten innerhalb weniger hundert Stunden. Es kommt zu einer Auftrennung der Glasfaserlagen, so dass die Matrixhaftung durch die Degradation des Harzes nicht mehr gewährleistet ist.

Eine anfängliche Erhöhung der Biegefestigkeit ist nicht ermittelbar, allerdings ist ein Anstieg der Härte innerhalb der ersten Entnahmen bei allen Temperaturen und Atmosphären zu erkennen. Diesem folgt ein starker und kontinuierlicher Abfall mit fortschreitender Degradation. Bei hohen Biegefestigkeiten ist zudem im Bruchverhalten eine zunehmende Tendenz der Ablösung von Harz und Faser zu erkennen.

Der elektrische Durchgangswiderstand ändert sich kaum und wird durch das Eigenschaftsprofil der Glasfasern bestimmt. Ebenso ist die Erniedrigung der dielektrischen Kenngrößen auf den schwindenden Polymeranteil im Gesamtsystem zurückzuführen. Ob ein vom Harz erzeugter Einfluss in die Werteänderung mit einfließt wird im Folgenden untersucht. Der Oberflächenwiderstand nimmt mit der Zeit um drei Größenordnungen ab.

In Bezug auf die elektrischen Größen ist das Änderungsverhalten zwischen Luft und Stickstoff ähnlich. Es ist zu erkennen, dass die inert gelagerten Proben eine leicht bessere Temperaturstabilität zeigen.

Für die Beschreibung der Masseänderung gelten ähnliche Ergebnisse. Die Änderung der Masse und der Biegefestigkeit können mit den gleichen Reaktionsordnungen beschrieben werden. Für Luft ergibt sich eine Ordnung von null und unter Stickstoff von eins. Die Mechanismen sind analog zur Vergussmasse autokatalytisch bzw. diffusionsgetrieben. Bezogen auf den polymeren Anteil ist beim Schichtpressstoff ein anfänglicher Masseverlust von 2 bis 3 % zu erkennen. Zusammengefasst zeigen sich Parallelen zum Verhalten der Vergussmasse. Diese Ähnlichkeiten sind auf die Anteile der Epoxidharzkomponente zurückzuführen, die in beiden Harzvarianten vorkommt.

Aus diesen Beobachtungen können verschiedene Hypothesen in Bezug auf das atmosphärenabhängige Degradationsverhalten aufgestellt werden:

- Der Schichtpressstoff beinhaltet oxidationsanfällige Segmente innerhalb der Netzwerkstruktur. Diese sind in geringerer Anzahl vorhanden als in der Vergussmasse. Die Degradation ist stärker von thermischen Einflüssen abhängig. Die Gesamtstruktur innerhalb des Schichtpressstoffes ist thermisch stabiler als die der Vergussmasse.
- Bei Betrachtung des Masseverlust zeigen sich Hinweise auf die Einlagerung von Sauerstoff in das Harzmaterial.

- Die Erhöhung der Härte zu Beginn der Einlagerung deuten wie bei der Vergussmasse auf eine Dehydratisierungsreaktion hin.
- Die Versprödung des Harzes mit zunehmender Zeit ist ein Hinweis auf Kettenabbau oder Abspaltung von Strukturbausteinen.
- Die Änderung des Oberflächenwiderstands ist auf die Bildung von Poren und Ablösungerscheinungen an den Grenzflächen der oberen Glasfaserlagen zurückzuführen.

Formmasse

Das Verhalten der Formmasse unterscheidet sich in seiner Charakteristik von dem der anderen beiden Epoxidharze. Grundsätzlich ist bei der Formmasse kein Unterschied zwischen thermooxidativen und thermischen Langzeitverhalten nachzuweisen. Es fällt auf, dass das Abbauverhalten dem eines Thermoplasten ähnelt und weniger komplex erscheint als bei den untersuchten Bisphenolharzen.

Die Biegefestigkeitsänderung und der Masseverlust lassen sich unter beiden Atmosphären mit einer Reaktion nullter Ordnung beschreiben und sind in ihrem Abbau beschleunigt.

Die aus der Extrapolation ermittelten Temperaturindexwerte sind bei Verwendung linearer Regressionsmethoden für oxidative Bedingungen teilweise besser als unter Stickstoff. Bei genauer Betrachtung der Einzelergebnisse ist festzustellen, dass der Einfluss des Sauerstoffs mit zunehmender Alterungsdauer und sinkender Einlagerungstemperatur an Relevanz verliert. Im Kurzzeitbereich zeigt sich bei hohen Temperaturen eine stärkere Oxidationsabhängigkeit der Eigenschaften als bei Langzeitbetrachtung. Das Alterungsverhalten ist zeit- und temperaturabhängig.

Die thermische Stabilität der Formmasse bei Einwirkzeiten von wenigen Stunden ist höher als bei den anderen Epoxidharzvarianten. Die thermische Langzeitstabilität hingegen erweist sich als deutlich geringer und fällt für 8 000 h auf einen Wert unter den der Vergussmasse.

Der Eintrag von Sauerstoff in das Netzwerk kann durch die Korrelation von Masseverlust zur Biegefestigkeit nachgewiesen werden.

Auffällig ist die starke Materialdegradation. Die Verschlechterung der Eigenschaften hängt mit der Verringerung der Materialdicke bei der Alterung zusammen. Die Degradation findet stärker von außen nach innen statt als bei den anderen beiden Materialien. Dies spricht für eine geringe Diffusionsneigung von Sauerstoff in die Struktur der Formmasse. Der Abbau ist tendenziell katalytisch getrieben.

Dies korreliert mit der zugehörigen ebenfalls nahezu linearen Abnahme der Härte bei allen Einlagerungsbedingungen. Zusätzlich ist damit der Abfall des Oberflächenwiderstands innerhalb von ca. 1 000 h um sieben Größenordnungen auf $10^6 \Omega$ zu erklären.

Der Durchgangswiderstand nimmt mit der Zeit um drei Größenordnungen ab. Auch dies geschieht mit einer geringen Atmosphärenabhängigkeit. Dieser ändert sich allerdings bei hohen Temperaturen im Vergleich zum Masseverlust deutlich langsamer.

Der Masseverlust der Formmasse ist zudem deutlich höher als bei den Vergleichsmaterialien. Hier konnten während der Einlagerung Verlustwerte von über 25 % gemessen werden.

Die dielektrischen Kennzahlen zeigen über den Alterungsverlauf eine deutliche Zunahme. So steigt der Verlustfaktor um das Siebenfache bei hohen Alterungszuständen, die Dielektrizitätszahl steigt im gleichen Zeitbereich von 6,5 auf Werte um 10.

Zusammenfassend ergeben sich für die Formmasse verschiedene Hinweise zum Ablauf der Degradation:

- Die Struktur der Formmasse ist kurzzeitig temperaturstabil, jedoch anfällig für langzeitige Temperatureinwirkung. Die Startreaktion zur Auflösung der Kettenstruktur besitzt eine hohe Energieschwelle, verläuft nach dem Start allerdings autokatalytisch.
- Die Formmasse enthält Segmente innerhalb der Netzwerkstruktur, die erst bei Temperaturen über 220 °C signifikant oxidationsanfällig sind. Unterhalb dieser Temperatur ist der Abbau primär thermisch induziert.
- Das Abbauverhalten entspricht einem thermoplastischen Kunststoff und scheint durch einen Autooxidationskreislauf zu degradieren.
- Die Polarisierung und die dielektrischen Verluste steigen als Ergebnis der bei der Alterung auftretenden Kettenspaltungen. Dies bedeutet, dass die Anzahl an beweglichen funktionellen Gruppen ansteigt. Zudem entstehen hierdurch vermehrt polare Gruppensegmente innerhalb der Struktur.
- Mit zunehmender Alterungszeit nimmt die Zahl der Ladungsträger zu. Das deutet ebenfalls auf zunehmend frei bewegliche Monomere im Material hin.
- Es zeigen sich Sauerstoffeinlagerungen, die anders als bei den anderen Epoxidharzen keinen direkten Einfluss auf das Werkstoffverhalten haben.
- Nachvernetzungs- und Dehydratisierungsreaktionen, die sich auf die Werkstoffeigenschaften auswirken sind nicht zu erkennen.

6.2 Thermogravimetrische Analyse an ungealterten Proben

Die Messzeit mit thermogravimetrischer Analyse kann prinzipbedingt nicht an die Zeiträume von Einlagerungsversuchen heranreichen. Dennoch liefert die Messung bei verschiedenen Heizraten Aussagen über die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der bei der Degradation ablaufenden Mechanismen.

Von jedem der drei Epoxidharze wurden dynamische Messungen an Neuproben unter Luft und Argon durchgeführt. Argon ist wie Stickstoff als Inertgas einsetzbar. Argon erweist sich bei der Gasanalytik durch die höhere Massezahl vorteilhaft. Während Stickstoff mit der Massezahl 28 das Kohlenmonoxid überdeckt, liegt Argon mit einer Massezahl 40 außerhalb des Bereichs bekannter Zersetzungsprodukte. Die Messung bei 10 K/min entspricht dabei der Größenordnung, die für die in der Literatur zu findende Analysen zumeist verwendet wird. Die Zersetzungsgase werden mittels Massenspektroskopie analysiert. Die Spektrenverläufe finden sich im Anhang (Abb. A.1 bis A.5).

Vergussmasse

Die Auftragung zeigt zwischen beiden Atmosphären im Verlauf an verschiedenen Punkten Übereinstimmungen (Abb. 6.1). Die Onset-Temperaturen liegen bei 325 °C nahezu übereinander. Das Umsatzmaximum dieser Stufe liegt bei 343 °C (Luft) zu 349 °C (Argon).

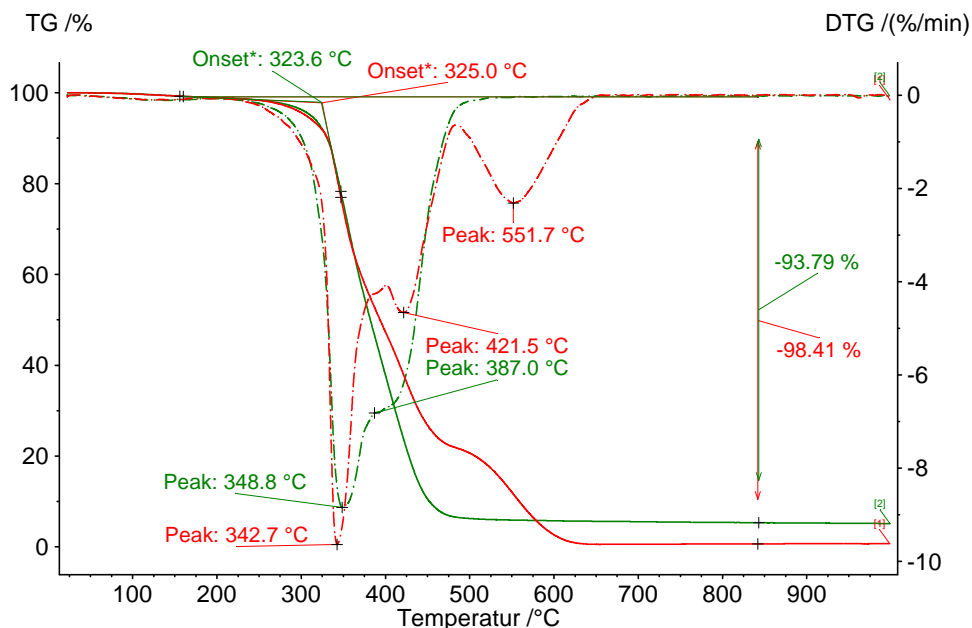


Abbildung 6.1.: TGA-Messung an ungealterter Vergussmasse bei 10 K/min in Luft (rot) und Argon (grün)

In inerter Umgebung geht die Stufe fließend in eine zweite mit einem Maximum bei 387 °C über. In Luft wird diese Stufe zu höheren Temperaturen verschoben. Die Einlagerung von Sauerstoff ist dabei maßgeblich. Das Peakmaximum der Zersetzungsstufe liegt bei 422 °C mit geringerer Intensität. Unter Luft ergibt sich eine dritte Abbaustufe bei 552 °C und führt auf eine geringere Restmasse als unter Argon.

Unter Argon zeigt sich in den aufgenommenen Massenspektren die Aufteilung der drei ermittelten Zersetzungsstufen (Abb. A.1). Der erste Masseabfall zeigt ein Maximum an Intensität bei ca. 160 °C im Spektrometer für die Massenzahlen 16 und 18. Dies spricht für ein Austreten von gasförmigen Wasser (18) und Aminresten oder Methan (16). Es handelt sich dabei um leicht flüchtige unvernetzte Restbestandteile, die keinen Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften haben.

Von den beiden Zersetzungsstufen zeigt die erste bei ca. 360 °C ihr Maximum. Hier treten Amine, Wasser und Methan (16, 18) sowie Kohlendioxid (44) und Phenol (94) als charakteristische Werte auf. Bei 422 °C bildet sich Kohlenmonoxid (28) und Toluol (55 und 91) aus.

Der Vergleich mit dem unter Luft ermittelten Massenspektrum zeigt das Maximum des Phenolabbaus zu höheren Temperaturen verschoben. Unter oxidativen Bedingungen wird das Maximum erst bei ca. 420 °C gemessen. Ebenso erreichen Kohlendioxid, Wasser und Etherreste (30) erst im Bereich von 460 °C ihr Intensitätsmaximum. Das erste große Intensitätsmaximum bei ca. 370 °C zeigt Phenyl-Carbonyl-Derivate (50). Begleitet wird diese Zersetzung von Methylresten (15).

Dies zeigt die Zersetzung der aromatischen Bisphenolstrukturen durch Einlagerung von Sauerstoff. Die Verschiebung der Massenabnahme in Luft zu höheren Temperaturen überdeckt diesen Einfluss und suggeriert eine höhere Stabilität. Das Netzwerk ist deutlich degradiert.

Im letzten Abbau bei ca. 600 °C dominieren Kohlenmonoxid und -dioxid, sowie kurzkettige Alkohol- und Etherderivate. Der hohe Anteil an Etherresten zeigt, dass eine oxidationsinduzierte Nachvernetzung stattfindet. Dies führt zu einer Erhöhung der Biegefestigkeit.

Die Zersetzung unter inerten Bedingungen läuft mit einem Onset von 388 °C und einem Peakmaximum bei 410 °C einstufig ab und erreicht bei 850 °C einen Gesamtmasseverlust von ca. 23 % (Abb. 6.2). Die Analyse der Massenzahlen zeigt ab ca. 400 °C eine deutliche Menge an Bestandteilen des Netzwerkes. Es finden sich Anteile von Phenol (94), Schwefeldioxid (64) und Etherresten (30). Zudem sind an leichtflüchtigen Substanzen Kohlenmonoxid (28), Wasser (18) und Methylresten (15) enthalten. Auffällig ist, dass der Anteil an Kohlendioxid zu diesem Zeitpunkt gering ausfällt und erst bei ca. 600 °C sein Maximum erreicht. Dieser stammt aus dem im Polymer gebundenen Sauerstoff und resultiert aus den sich zu diesem Zeitpunkt zersetzenden verbliebenen Etherstrukturen, die nicht am Phenol gebunden sind. Dies korreliert mit dem ebenfalls in diesem Bereich zu erkennenden erneuten Anstieg der Massenzahl 30.

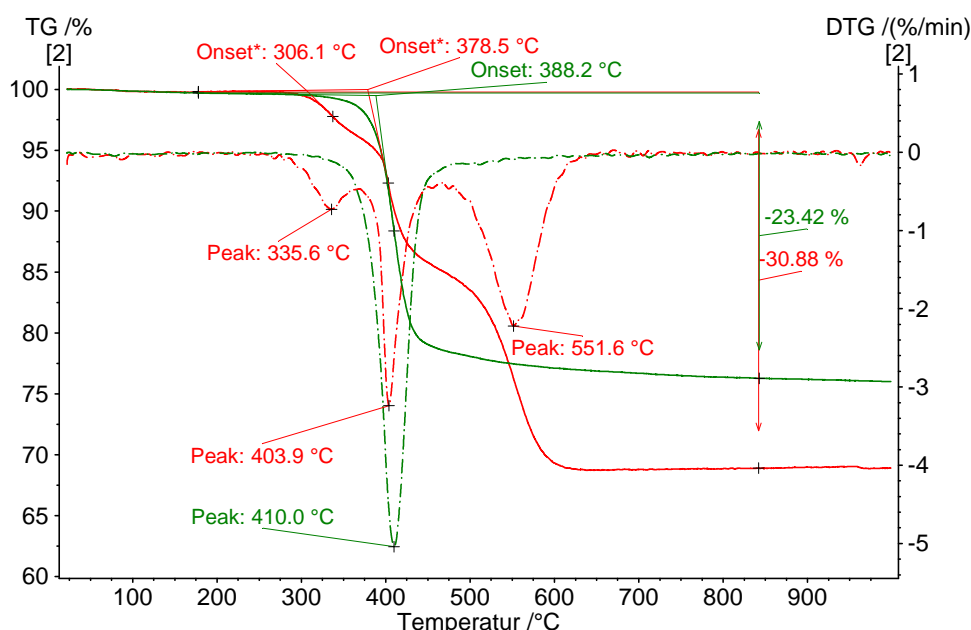


Abbildung 6.2.: TGA-Messung an ungealtertem Schichtpressstoff bei 10 K/min in Luft (rot) und Argon (grün)

Die unter Argon beobachtete Zersetzungsstufe ist ebenfalls unter Luftatmosphäre zu erkennen und liegt in einem ähnlichen Temperaturbereich. Allerdings ist die Gesamtintensität dieses Peaks geringer. Grund hierfür ist primär eine vorgelagerte zusätzliche Abbaustufe ab ca. 300 °C. Diese erreicht ihr Maximum bei 336 °C. Es folgt eine zweite ausgeprägte Stufe zwischen 500 °C und 600 °C. Diese führt zu einem Gesamtmasseverlust von ca. 31 % und entspricht somit der vollständigen Zersetzung des polymeren Anteils der Probe.

Die unter Luft beobachtete erste Stufe der Zersetzung ab 300 °C wird durch Kohlendioxid (44), Wasser (18) und Methylradikale (15) bestimmt. Eine oxidativ induzierte Radikalbildung ist in diesem Zusammenhang erkennbar. Im Folgenden finden sich Hinweise auf Dehydratisierung und ab 390 °C die beginnende Abspaltung von Phenol (94) und Ether (30). Oberhalb dieser Temperatur fällt die Konzentration von Methylgruppen gegenüber der Vergussmasse ab. Der geringere Anteil an aliphatischen Kettensegmenten ist hierfür Ausschlag gebend. Die dritte unter Luft zu beobachtende Zersetzungsstufe fällt größer aus als bei der Vergussmasse. Hier findet die Auflösung der aromatischen Bestandteile statt.

Bei der Messung in Argon ist oberhalb von 400 °C die Abspaltung von Schwefeldioxid (64) aus der Härterkomponente zu beobachten. Unter Luft tritt hingegen die Massenzahl (60) deutlich auf. Es handelt sich um kurzkettrige aliphatische Carbonsäuren, die durch Oxidation der aromatischen Bestandteile auftreten.

Die gemessenen atmosphärenabhängigen Verläufe der TGA-Kurven ähneln dem aus der Literatur bekannten Verhalten [38]. Die ermittelten Abbauprodukte zeigen leichte Änderungen im Bereich der Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen. Zudem deutet die erste Stufe unter Luft auf einen oxidativ getriebenen Abbau von Hydroxylverbindungen mit Radikalbildung hin.

Formmasse

In Argon wird ein Onset von 379 °C und ein Peakmaximum der einzigen Zersetzungsstufe bei 402 °C gemessen (Abb. 6.3). Die in Luft beim Schichtpressstoff beobachtete erste Abbaustufe bei ca. 300 °C tritt bei der Formmasse nicht auf. Der Verlauf führt zu einer vollständigen Zersetzung des polymeren Anteils.

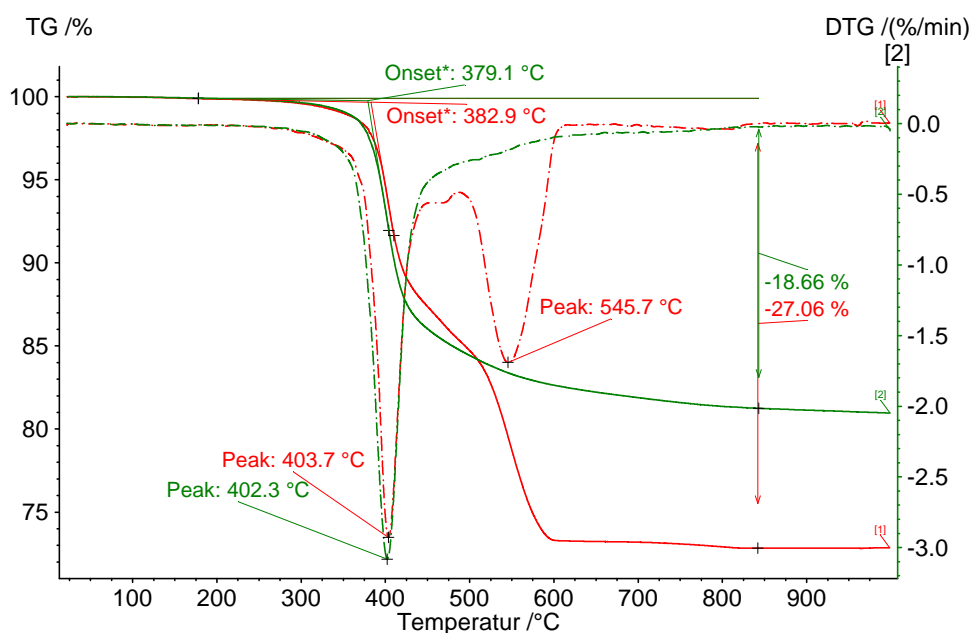


Abbildung 6.3.: TGA-Messung an ungealterter Formmasse bei 10 K/min in Luft (rot) und Argon (grün)

Die Massenspektren der Zersetzungsstufen zeigen unter Argon eine Anhäufung kleiner Massenzahlen für die primäre Zersetzungsstufe. Diese beinhalten maßgeblich Kohlenmonoxid (28), Wasser (18), Methylreste (15) und Restmonomere aus Methoxy-Derivaten (Abb. 6.4) und Etherresten (30). Zudem ist ein Anteil Kohlendioxid (44) erkennbar, der allerdings erst im Bereich von 600 °C sein Maximum erreicht.

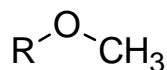


Abbildung 6.4.: Strukturformel eines Methoxy-Derivats aus der Zersetzung der Formmasse

Leicht versetzt zu den Maxima der beschriebenen Komponenten ergibt sich bei ca. 440 °C ein Maximum für Benzol (78). Dies ist in seiner Intensität schwach ausgeprägt, da die aliphatischen Anteile im Netzwerk überwiegen.

Im Vergleich zeigen die Spektren unter Luft einige Unterschiede. An den grundsätzlichen Zersetzungsprodukten ändert sich nichts, jedoch ist im Verhältnis die Intensität des Kohlendioxids, des Wassers und des Methyls der ersten Stufe deutlich größer. Die Konzentrationen der Abbauprodukte ähneln unter Luft denen der beiden anderen Harze, abgesehen von einer niedrigeren Phenolkonzentration.

Im direkten Vergleich zeigt die Formmasse bezogen auf ihre Zersetzungsprodukte die geringsten Unterschiede zwischen oxidativer und inerter Messumgebung.

6.3 Thermogravimetrische Analyse an gealterten Proben

Die durch die Einlagerung erzeugten Strukturänderungen werden im Folgenden untersucht. Als Anhaltspunkt für den Degradationszustand dient der Verlust der Biegefestigkeit. Aus jeder Einlagerungsatmosphäre wurden Proben mit ca. 40 % Restbiegefestigkeit ausgewählt und mit dem ungealterten Zustand verglichen. Die Zersetzungsgase werden zusätzlich durch inerte Messung in Argon bestimmt.

Vergussmasse

Die TGA-Kurven der gealterten Vergussmasse zeigen zwischen den einzelnen Alterungszuständen wenig Unterschiede (Abb 6.5). Die errechneten Onsets und ermittelten Restmassen für alle Kurven weichen nicht sichtbar vom Neuzustand ab.

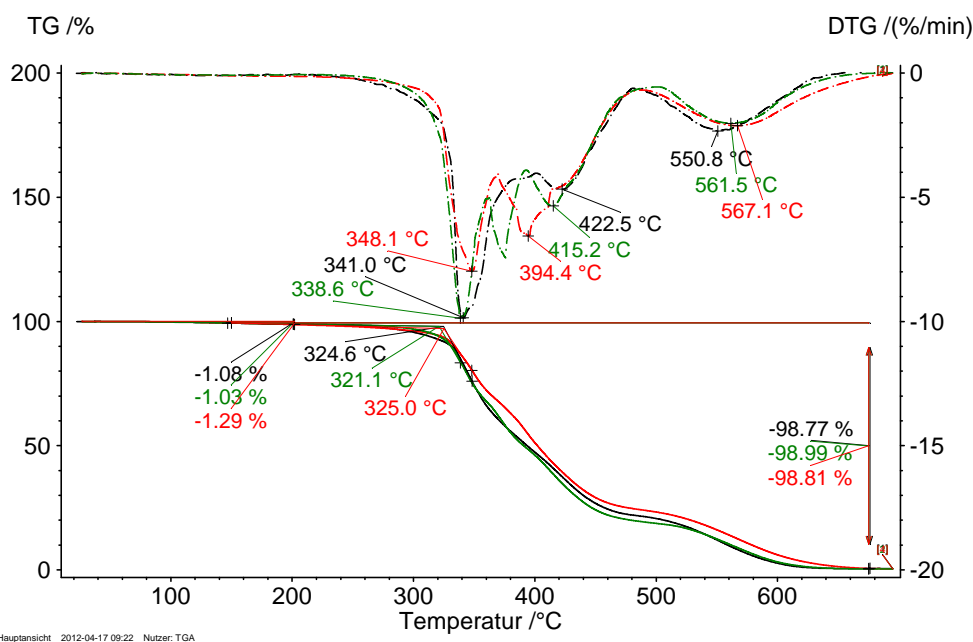


Abbildung 6.5.: TGA-Messung in Luft an Vergussmasse bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)

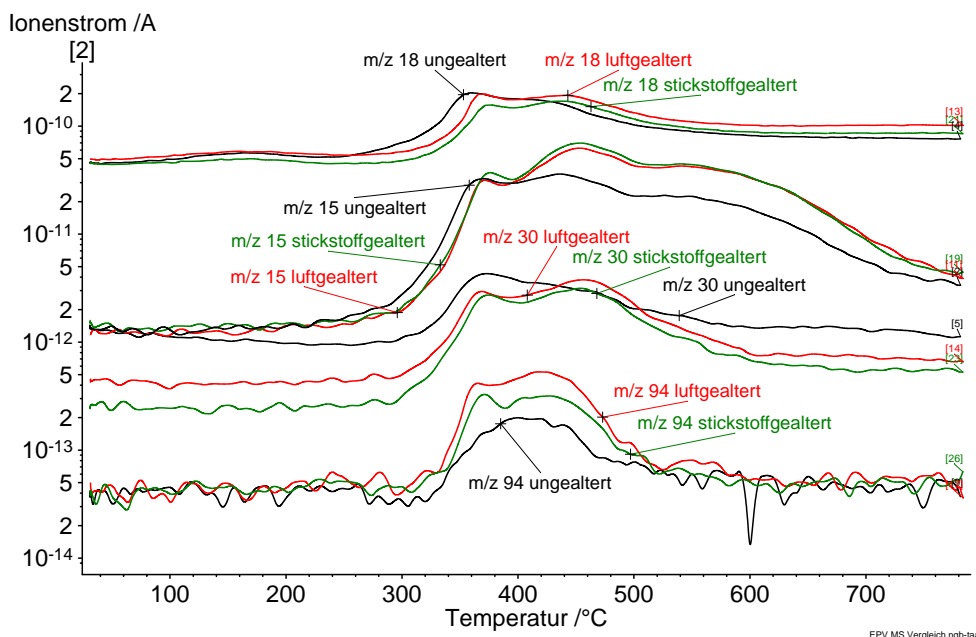


Abbildung 6.6.: Konzentration von Zersetzungsprodukten der TGA-Messung an Vergussmasse bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)

Die luftgelagerten Proben zeigen eine Intensitätsverschiebung in der DTG-Kurve. Der erste Peak bei ca. 340 °C ist abgeschwächt. Ein zweiter Peak bei ca. 395 °C ist zu erkennen. Die stickstoffgelagerten Proben zeigen dies in abgeschwächter Form. Dies korreliert mit der Änderung im Verlauf der Etherabspaltung (Abb. 6.6 $m/z=30$). Die Intensität des Wasser nimmt als Indikator für die Dehydratisierung ab. Der Verlauf des Phenols (94) geht mit dem Ether einher. Dies zeigt die Spaltung der kombinierten Strukturen durch die fortgeschrittene Alterung.

Schichtpressstoff

Die Analyse des degradierten Schichtpressstoffes zeigt bei den Onset-Temperaturen eine Verschiebung zu niedrigeren Werten (Abb. 6.7). Der Gesamtmasseverlust sinkt infolge der Degradation. Aus den DTG-Kurven ist abzuleiten, dass dieser Verlust atmosphärenunabhängig aus den ersten beiden Zersetzungsstufen resultiert. Im Abgleich mit den Zersetzungsprodukten spricht dies für Wasserabspaltung und den Abbau von Phenol-Ether Strukturen, die aus dem Material gelöst wurden (Abb. 6.8). Die Intensität des Kohlendioxid ist niedriger und deutet auf eine Depolymerisation der Struktur hin. Die Schwefeldioxidgruppen ändern ihre Intensität nicht, so dass diese als langfristig thermisch beständig zu sehen sind.

Formmasse

Die Formmasse wird durch die Einlagerung stark geschädigt. Gegenüber der ungealterten Probe verliert die luftgelagerte ca. 10 % an Masse. Dieser starke Verlust zeigt sich in der Abschwächung der Zersetzungsstufen. Die erste Stufe im Bereich 390 °C nimmt deutlich ab, die atmosphärenunabhängige Degradation wirkt sich auf die zweite Stufe im Bereich von ca. 520 °C aus.

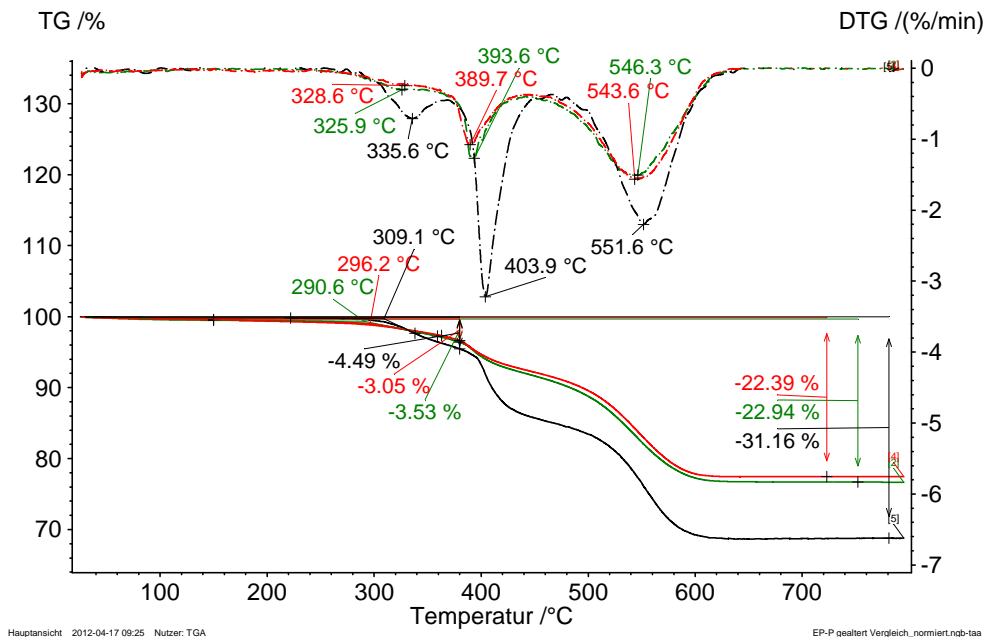


Abbildung 6.7.: TGA-Messung in Luft an Schichtpresstoff bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)

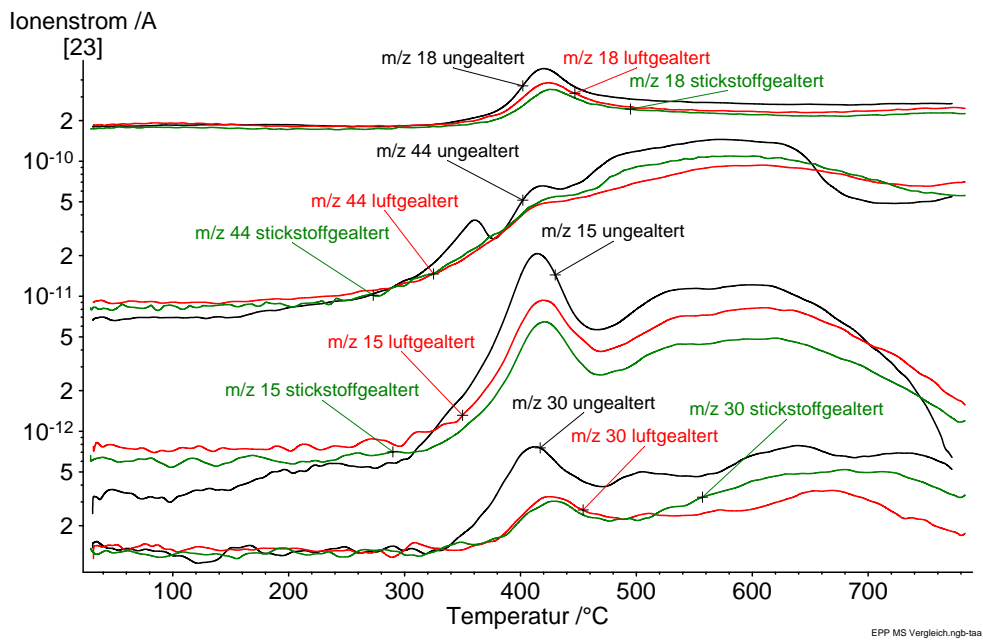


Abbildung 6.8.: Konzentration von Zersetzungsprodukten der TGA-Messung an Schichtpresstoff bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)

Es entsteht ein Masseverlust bei ca. 60 °C. Dies ist ein leicht flüchtiges Abbauprodukt aus der Polymermatrix. Kontrollmessungen der gealterten Proben unter Stickstoff bestätigen diesen Peak, so dass es sich um kein Oxidationsprodukt handelt. Zudem ist es ein Zersetzungsprodukt aus einer oberflächennahen Degradation, da bei Messungen des Probenkerns dieser Abbau nicht gefunden wird. Auf Basis der Gasanalyse handelt es sich um verschiedene kleinere Alkylreste.

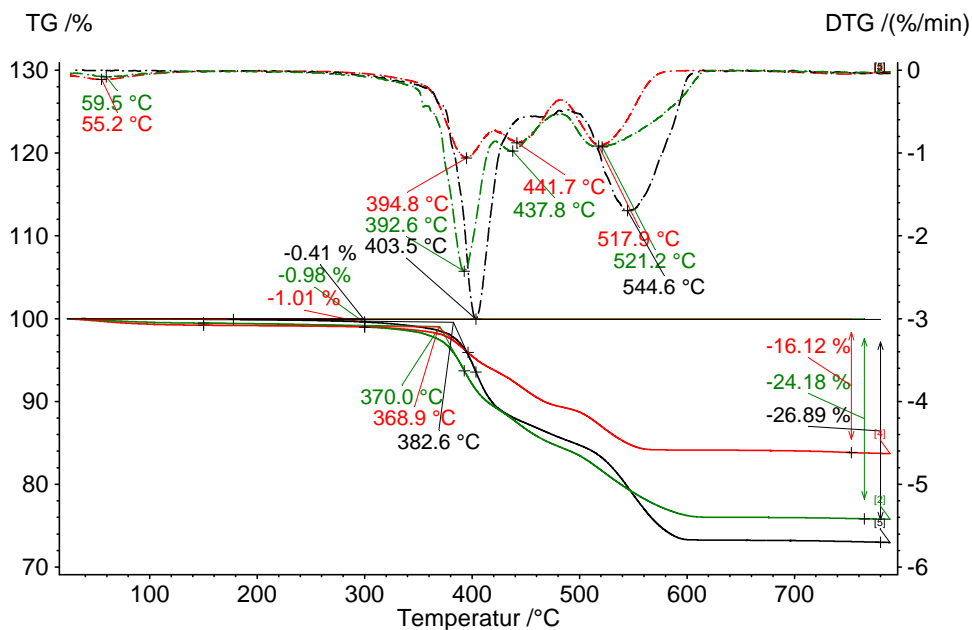


Abbildung 6.9.: TGA-Messung in Luft an Formmasse bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)

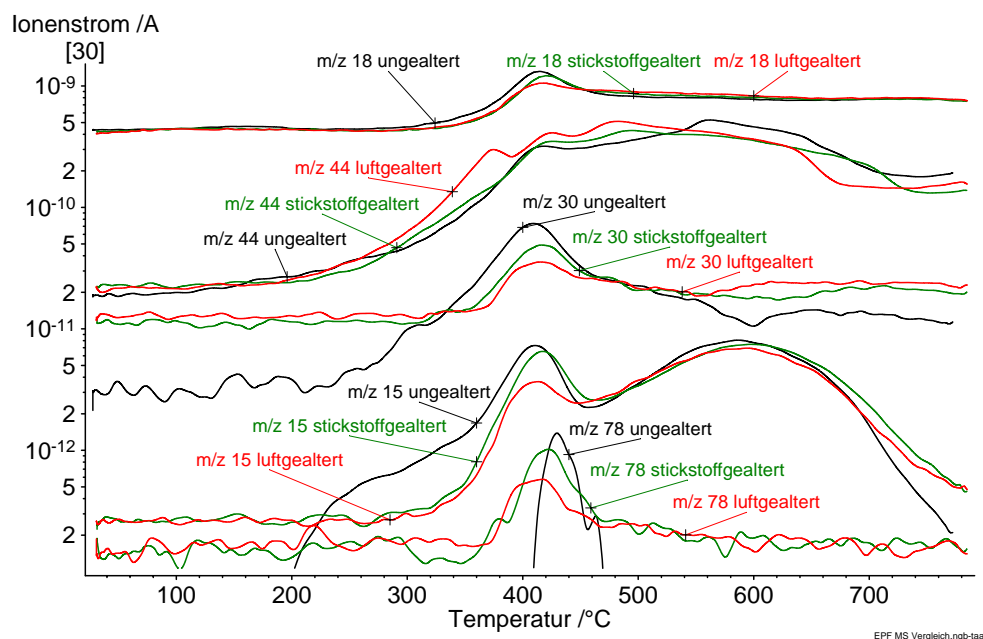


Abbildung 6.10.: Konzentration von Zersetzungsprodukten der TGA-Messung an Formmasse bei 10 K/min aus Luftlagerung (rot), Stickstofflagerung (grün) und im Neuzustand (schwarz)

Diese treten deutlich verringert bis 350 °C auf, was die bereits fortgeschrittene Depolymerisation bestätigt (Abb. 6.10). Die Peakverschiebung des Wassers ist kleiner als bei den anderen Epoxidharzen. Das bestätigt die geringere Neigung zur Dehydratisierung. Die aromatischen Anteile (78) sind mit ca. 400 °C zu 450 °C deutlich früher flüchtig. Die Etherkonzentration ist

geringer, der Kohlendioxidanteil erhöht. Dies zeigt die Einlagerung von Sauerstoff auch in den stickstoffgelagerten Proben.

6.4 Oberflächenanalyse mit ATR-IR-Spektroskopie

Die Analyse an gealterten Proben wurde mittels Infrarotspektroskopie an den Oberflächen der Probekörper durchgeführt. In gleichartigen Untersuchungen wurden alterungsrelevante Bandenlagen und -veränderungen für anhydridgehärtete Bisphenol A Harze gefunden, die bei photo-oxidativer Alterung auftreten [55, 99]. Die ermittelten Härte- und Widerstandswerte zeigen, dass Änderungen der Oberflächeneigenschaften auftreten. Das Verhalten des Schichtpressstoffes korreliert mit den Ergebnissen der Vergussmasse und wird lediglich durch den Glasfaseranteil beeinflusst. Dieser sorgt allerdings bei der Messung mittels ATR-IR-Spektroskopie für ein sehr hohes Rauschen der Messung, so dass im Rahmen dieser Untersuchung keine verwertbaren Ergebnisse zu erhalten sind. Im Folgenden wird deshalb nur das ermittelte Änderungsverhalten der Vergussmasse und der Formmasse untersucht.

Vergussmasse

Die Messung wurde an 0,5 mm dicken Proben durchgeführt, die als Oberflächenschicht von eingelagerten Probekörpern abgetragen wurden.

Als Basis im dargestellten Vergleich dienen zwei gealterte Proben mit jeweils einem gemessenen Restbiegefestigkeitswert von 40 % nach Einlagerung bei 180 °C. Die luftgelagerte Probe erreichte diesen Wert nach 1 000 h, die stickstoffgelagerte nach 4 800 h (Abb. 6.11).

Es sind an mehreren Punkten im Spektrum signifikante Änderungen festzustellen.

- Die Intensität der CH-Schwingungen bei $2\,850$ bis $2\,950\text{ cm}^{-1}$ nimmt ab und verschiebt sich vom Verhältnis vermehrt von CH₂- zu CH₃-Schwingungen, was auf Kettenbrüche hinweist.
- Die Carbonylbande bei $1\,730\text{ cm}^{-1}$ und der Anteil an Kohlenstoffdoppelbindungen steigt deutlich an ($1\,600$ bis $1\,650$ und 790 cm^{-1}). Dies ist unter Luft stärker zu sehen als unter Stickstoff.
- In Luft ist die Bildung von Carboxylat-Ionen (Abb. 6.12) und Ethergruppen feststellbar ($1\,580$, $1\,412$ und $1\,060\text{ cm}^{-1}$). Dies sind Produkte aus der Nachvernetzungsreaktion.
- In Stickstoff ist ein höherer Anteil an Aminen zu erkennen ($1\,597$ bis $1\,620\text{ cm}^{-1}$). Die Banden aromatischer Strukturen sind stark abgeschwächt.

Die Oberfläche zeigt eine hohe Degradation mit zunehmender Alterung. Der Anstieg an Kohlenstoffdoppelbindungen korreliert mit der Abnahme der Molekülbeweglichkeit und dem daraus resultierenden Anstieg der Härte.

Die Aminstrukturen erweisen sich unter inerten Bedingungen als deutlich stabiler. Die Gesamtstruktur ist unter inerten Bedingungen deutlich stärker degradiert als bei gleichem Restbiegefestigkeitswert in Luft. Dort sind die aromatischen Strukturen ausgeprägter. Die oxidative Langzeitdegradation erfolgt primär zwischen den Benzolringen.

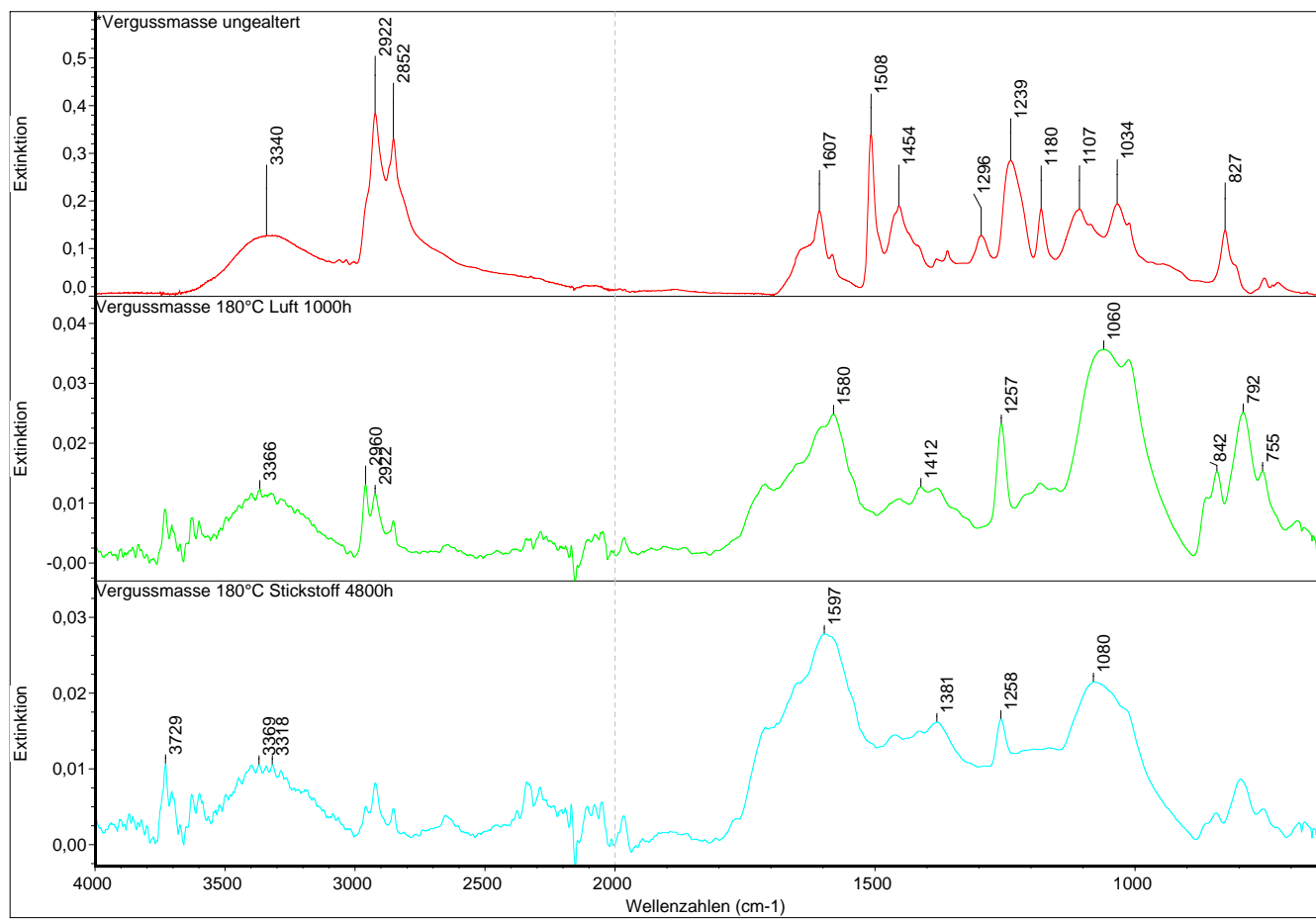


Abbildung 6.11.: Vergleichsspektren der Vergussmassenoberfläche an ungealterten Proben (oben) sowie nach 1 000 h bei 180 °C in Luft (Mitte) und 4 800 h bei 180 °C in Stickstoff (unten)

Formmasse

Durch die starke Degradationsneigung an der Oberfläche wurde für die Formmasse eine Messung direkt auf den Bruchkanten der Biegeproben durchgeführt. Der in Abb. 6.13 dargestellte Spektrenvergleich zeigt Änderungen der Struktur auf.

Als Bezugswert wurde in diesem Vergleich erneut der Masseverlust herangezogen, der für beide Einlagerungszustände bei ca. 23 % ermittelt wurde. Die Restbiegefestigkeit beträgt 33 % (Luft) bzw. 28 % (Stickstoff).

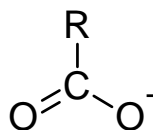


Abbildung 6.12.: Strukturformel eines Carboxylat-Ions aus der oxidativen Zersetzung der Vergussmasse

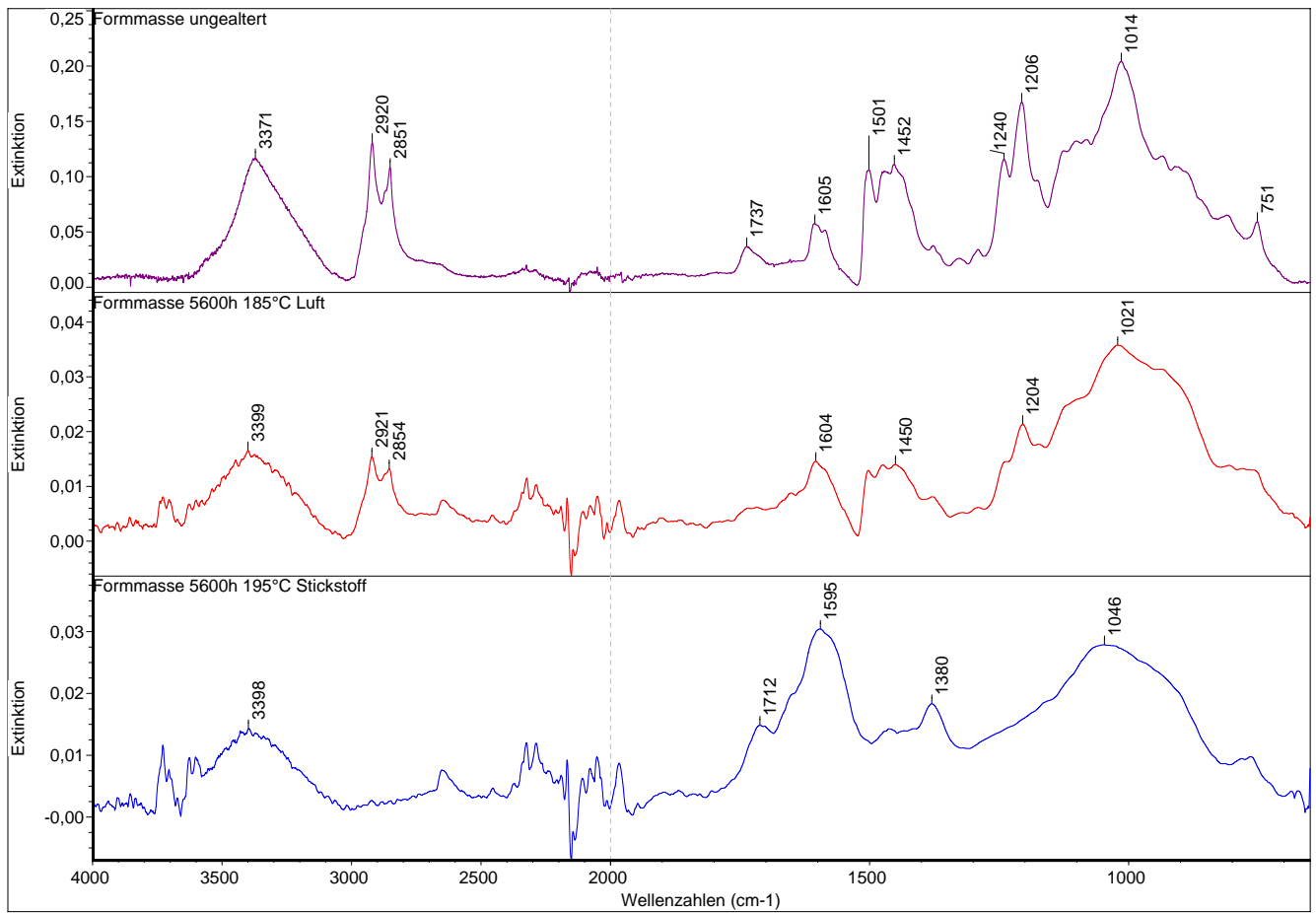


Abbildung 6.13.: Vergleichsspektren der Formmasse an ungealterten Proben (oben) sowie nach 5 600 h bei 185 °C in Luft (Mitte) und 195 °C in Stickstoff (unten)

- Die vergrößerte Ausprägung der Kohlenstoffdoppelbindungen ist Hinweis auf eine Seitenkettenabspaltung. Die Hydroxylbanden ändern sich wenig, so dass eine Dehydratisierung unwahrscheinlich ist.
- Unter Luft ist die Carbonylbande bei $1\,737\text{ cm}^{-1}$ komplett verschwunden, unter Stickstoff zeigt sich eine Verschiebung auf $1\,712\text{ cm}^{-1}$, was den Abbau der Polyestersegmente an den Etherbindungen signalisiert. Die Verbreiterung der Etherbanden und die damit zu erkennende deutliche Intensitätsabschwächung bestätigt diesen Zusammenhang.
- Die Kresolstrukturen des Novolaks sind deutlich abgeschwächt ($2\,800$ bis $2\,900\text{ cm}^{-1}$ und $1\,450$ bis $1\,500\text{ cm}^{-1}$). Die bei 751 cm^{-1} charakteristische Bande von aromatischen Bestandteilen ist nicht mehr erkennbar.

6.5 Untersuchung der Vergussmasse mit Pyrolyse GC/MS

Da die Vergussmasse als einziges der drei untersuchten Epoxidharze ungefüllt ist, konnte sie einer weiterführenden Untersuchung mittels Pyrolyse GC-MS unterzogen werden. Als Vergleichsproben dienen die Entnahmen bei 180 °C mit 40 % Restbiegefestigkeit, die bereits bei der IR-Analyse verwendet wurden.

Die Messung wurde in zwei Teile aufgeteilt.

1. Thermodesorption bei 300 °C
2. Pyrolyse der Reststruktur bei 600 °C

Vorteil der Messung gegenüber den durchgeführten TG-EGA Messungen ist, dass die austretenden gasförmigen Produkte aufgrund der hohen Heizrate und kleinen Einwaage wesentlich größer sind und so eine detailliertere Angabe über die in der Probe enthaltenen Molekülbestandteile liefern.

Mittels Thermodesorption werden die unvernetzten Oligomere detektiert, die infolge von Kettenabbau weniger stark in der Struktur gebunden sind. Abb. 6.14 zeigt das TIC-Chromatogramm der durchgeführten Desorption.

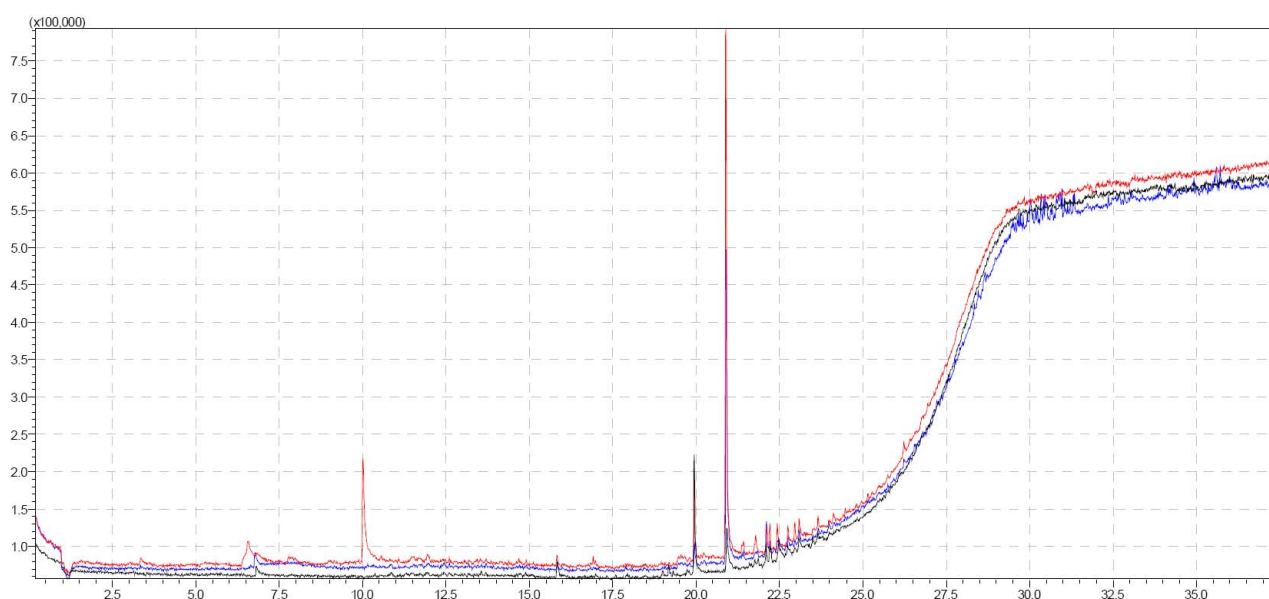


Abbildung 6.14.: TIC-Chromatogramm der Desorption bei 300 °C an ungealterter Vergussmasse (schwarz), in Stickstoff gealtert (rot) und Luft gealtert (blau)

Für die gealterten Proben erscheint ein scharfer Peak bei 21 min, dessen Intensität für die unter Stickstoff gealterte Probe am Größten ist. Das aufgezeichnete Massenspektrum identifiziert diesen Stoff als Bisphenol A. Der Peak im Bereich von 10 min ist einem para-Isopropylphenol ähnlich, das ein Bruchstück des Bisphenols ist (Abb. 6.15). Dieser Peak ist nur in der stickstoffgelagerten Probe zu erkennen.

Die im Anschluss an die Desorption durchgeführte Pyrolyse zeigt ebenfalls einen Peak im Bereich von 20 min, der Bisphenol-Derivaten zuzuordnen ist (Abb. 6.16). Die Intensität ist bei der ungealterten Probe am höchsten und bei der in Stickstoff gelagerten Probe geringer als unter Luft.

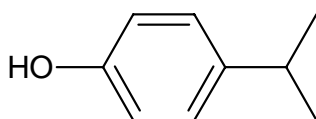


Abbildung 6.15.: Para-Isopropylphenol aus Desorption von stickstoffgealterter Vergussmasse

Aus dieser Analyse ist abzuleiten, dass die Degradation der Vergussmasse in Abhängigkeit der Atmosphäre verschieden abläuft. Es kann gezeigt werden, dass der Anteil an Bisphenolen mit

der Zeit degradiert. Unter Stickstoff geschieht dies derart, dass sich die Verknüpfungsstellen vom Rest der Polymerkette lösen. Dies betrifft somit die Phenol-Ether-Bereiche bzw. die umliegenden Bindungen. Bei der Desorption tritt das Bisphenol als Ganzes aus der Probe aus.

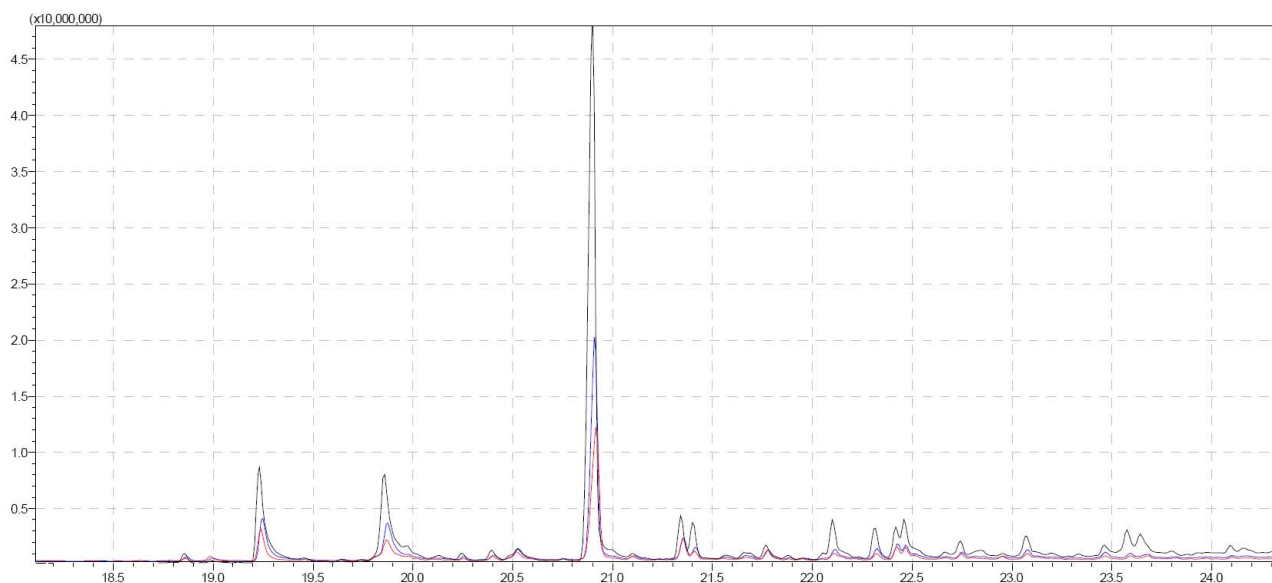


Abbildung 6.16.: TIC-Chromatogramm der Pyrolyse bei 600 °C an ungealterter Vergussmasse (schwarz), in Stickstoff gealtert (rot) und Luft gealtert (blau)

Unter oxidativen Bedingungen kommt es bereits zu einem früheren Zeitpunkt zur vermehrten Aufspaltung des Bisphenols durch Sauerstoff. Die Struktur löst dort das Netzwerk zusätzlich auf und sorgt für den schnelleren Abfall der Biegefestigkeit. Wie bereits beschrieben erreicht die stickstoffgelagerte Probe bei 180 °C erst nach ungefähr der fünffachen Einlagerungszeit diesen Eigenschaftsabfall. Dennoch ist bereits zu diesem Zeitpunkt die Bisphenolkonzentration in der gemessenen Probe annähernd so niedrig, wie die der Stickstoffprobe.

6.6 Zeitabhängigkeit der Zersetzungskinetik

Nach Durchführung der Kurzzeitmessungen ist abschließend zu klären, inwieweit die betrachtete Kinetik aus den TGA-Messungen auf das Langzeitverhalten übertragbar ist. An ungealterten Proben wurden Messungen bei einer Heizrate von 0,1 K/min durchgeführt. Die Messzeit erhöht sich auf ca. 160 h. Die Messung erfolgt in Luft und Stickstoff. Der Abgleich mit den Kurzzeitmessungen ergibt die Tendenz der Kinetik auf das Langzeitverhalten.

Durch Reduktion des thermodynamischen Drifts verschieben sich die Onsets zu niedrigen Temperaturen. Die drei Epoxidharze zeigen jeweils charakteristische Veränderungen unter diesen Messbedingungen. Die Onsets der Vergussmasse verschieben sich von 325 °C (Luft) bzw. 323 °C (Stickstoff) auf 182 °C bzw. 254 °C. Der Einfluss oxidativer Mechanismen auf die Degradation steigt. Formmasse und Schichtpressstoff zeigen diese Änderung nicht.

Der Verlauf der Zersetzungskurve läuft bei der Vergussmasse stärker auseinander. Das Maß von Sauerstoffanlagerungen steigt und ist bereits bei niedrigeren Temperaturen zu erkennen. Gegenüber den Kurzzeitmessungen ist das Verhalten insgesamt stärker durch Sauerstoff beeinflusst.

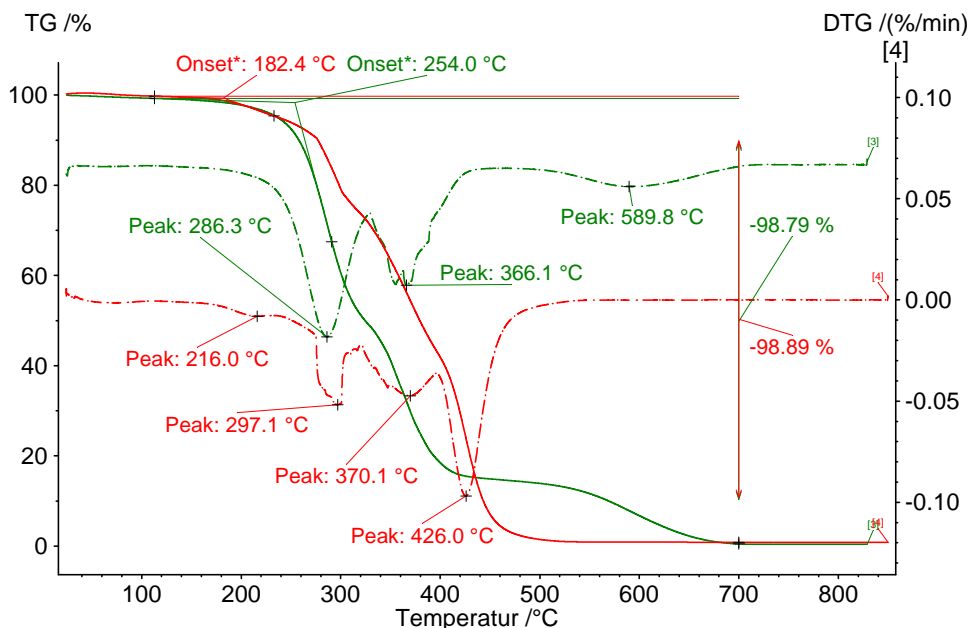


Abbildung 6.17.: TGA-Messung an ungealterter Vergussmasse bei 0,1 K/min in Luft (rot) und Stickstoff (grün)

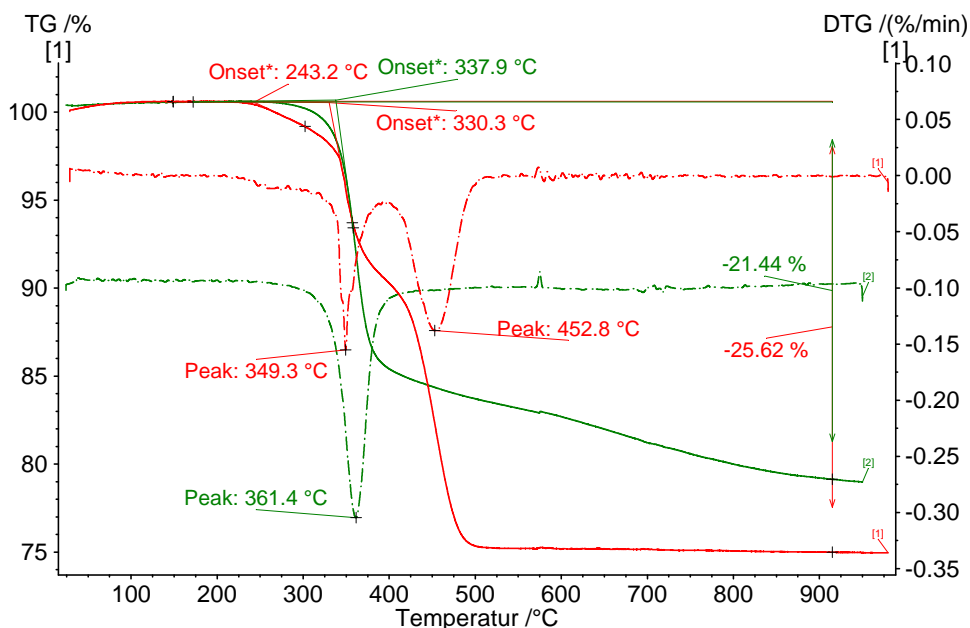


Abbildung 6.18.: TGA-Messung an ungealtertem Schichtpresstoff bei 0,1 K/min in Luft (rot) und Stickstoff (grün)

Beim Schichtpresstoff ändert sich durch die langsamere Heizrate die Charakteristik und Kinetik der Zersetzung nicht erkennbar. Da der Schichtpresstoff im Vergleich über die höchste Anzahl an gleichartigen Strukturen verfügt, sind potenzielle Wechselwirkungen innerhalb der Struktur weniger wahrscheinlich.

Die Formmasse ändert ihre Kinetik deutlich. Der Abbau in Stickstoff, läuft bei Kurzzeitmessungen einstufig ohne vollständige Zersetzung ab. Bei langsamer Aufheizung nähert sich das

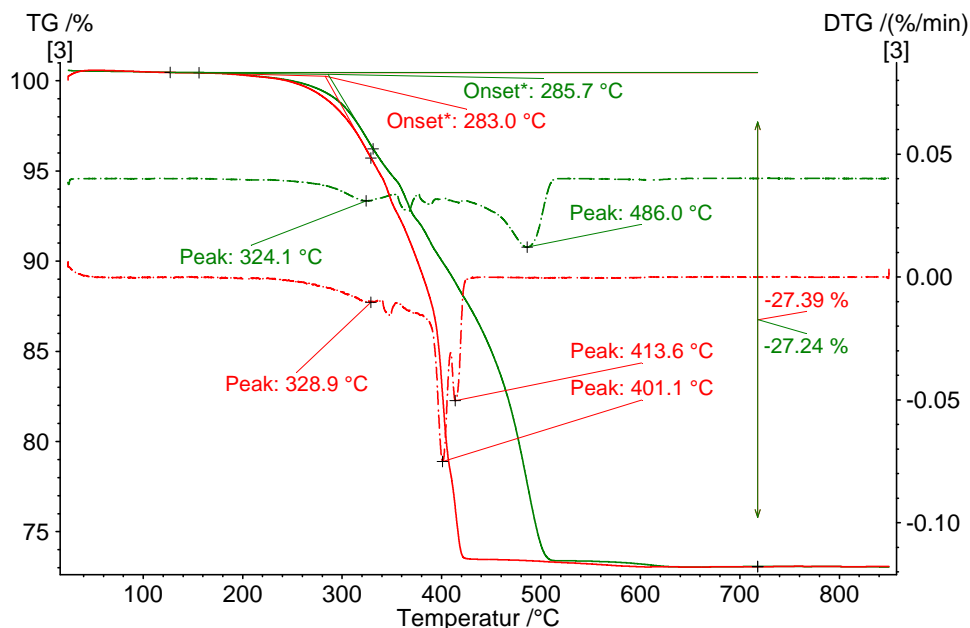


Abbildung 6.19.: TGA-Messung an ungealterter Formmasse bei 0,1 K/min in Luft (rot) und Stickstoff (grün)

Verhalten unter Luft und Stickstoff an. Die Verläufe sind zweistufig. Der Einfluss des umgebenden Sauerstoffs nimmt mit der Zeit ab. Zudem rückt die zweite Zersetzungstufe deutlich zu niedrigeren Temperaturen. Dies deckt sich mit der Analyse der gealterten Proben, die in der zweiten Stufe Änderungen durch Zersetzung gezeigt haben.

Zwei der drei Epoxidharze zeigen eine Änderung der Kinetik in Abhängigkeit der Degradationszeit. Durch den Vergleich der beiden Heizraten ist die Tendenz der Atmosphärenabhängigkeit ableitbar, die durch die Langzeitversuche gezeigt wurde. Die Vergussmasse zeigt eine zunehmende, die Formmasse eine abnehmende oxidative Anfälligkeit. Der Schichtpressstoff ist in allen erfassten Zeitbereich unter inerten Bedingungen stabiler.

6.7 Zusammenfassung der Ergebnisse aus analytischen Untersuchungen

Mit der Durchführung von thermogravimetrischen Messungen an ungealterten und gealterten Proben der Epoxidharze kann gezeigt werden, dass das Degradationsverhalten nicht nur von der Umgebungsatmosphäre beeinflusst wird. Die verwendeten Heizraten bzw. die sich daraus ergebenden verschiedenen Messzeiten zeigen ein werkstoffspezifisches Verhalten. Der zu- oder abnehmende Einfluss von Sauerstoff auf den Zustand des Harzes und die entsprechenden Eigenschaften können mittels TGA-Messungen abgeleitet werden und zeigt eine entsprechende Korrelation zu den Ergebnissen der Langzeiteinlagerungen.

Der Abbau der Harzstruktur kann durch nachgeschaltete erweiterte Gasanalyse der Spaltprodukte oder auch ATR-IR-Spektroskopie an den festen Proben nachgewiesen werden. Zudem zeigt sich an gealterten Proben teilweise ein verändertes atmosphärenabhängiges Zersetzungsverhalten als Indikator für einen bereits stattgefundenen thermischen oder thermo-oxidativen Abbau. Die hieraus abgeleiteten Ergebnisse werden im folgenden Kapitel verwendet, um anhand der vernetzten Struktur der einzelnen Epoxidharze die für die jeweiligen Abbauarten maßgeblichen Strukturen zu beschreiben.



7 Bewertung des thermischen und thermo-oxidativen Degradationsverhalten

Mit der Durchführung der Langzeiteinlagerungen unter inerter und oxidierender Atmosphäre können die sich ändernden Eigenschaften der untersuchten Epoxidharze bestimmt werden. Durch die zusätzliche thermische und spektroskopische Analyse der Harze ist es zudem möglich, die für den Abbau relevanten chemischen Strukturen einzugrenzen. Es ergeben sich für jedes Material Hinweise auf die für den thermischen und den thermo-oxidativen Abbau anfälligen Bereiche.

In diesem Kapitel werden die aus den durchgeführten Untersuchungen abgeleiteten Erkenntnisse bewertet. Zunächst werden die Segmente der Polymerketten aufgezeigt, die für die jeweiligen Alterungsmechanismen verantwortlich sind. Diese werden mit den Erkenntnissen aus früheren Untersuchungen korreliert. Darauf aufbauend wird eine Verbindung zwischen dem aufgetretenen Abbaumechanismus und dem daraus resultierenden Einfluss auf die gemessenen Werkstoffeigenschaften durchgeführt.

7.1 Ermittlung von alterungsanfälligen Strukturen der Harznetzwerke

Das untersuchte Alterungsverhalten der drei ausgewählten Epoxidharze ist verschieden. Dies resultiert aus dem unterschiedlichen Aufbau der Netzwerke. Anhand der durchgeführten thermischen und spektroskopischen Analysen können die alterungsanfälligen Strukturen für jedes der drei untersuchten Harze beschrieben werden.

Vergussmasse

Die Vergussmasse besteht aus einem Gemisch von Bisphenol A und F, kombiniert mit einem aliphatischen Triethyltetraamin und geringen Konzentrationen von cycloaliphatischen Isophorondiamin. Die schematische Darstellung der vernetzten Struktur ist in Abb. 7.1 zu finden. Die für thermischen und thermo-oxidativen Abbau anfälligen Bestandteile des Netzwerkes sind beispielhaft gekennzeichnet und gelten für alle in dieser Art vorkommenden Bindungen innerhalb der Ketten.

Es finden sich fünf Mechanismen, die als Initiator für die strukturellen Änderungen angesehen werden.

- A: Dehydratisierung mit Bildung einer Kohlenstoffdoppelbindung unter Abspaltung von Wasser.
- B: 1. Reaktion von Sauerstoff mit der entstandenen Kohlenstoffdoppelbindung unter Bildung einer Carbonylgruppe.

2. Nachvernetzungsreaktion der Carbonylgruppe mit ungesättigten Kohlenstoffdoppelbindungen unter Bildung einer Etherbrücke.

C: Oxidative Spaltung der sekundären und tertiären Amine unter Bildung von Ammoniak und Carbonylgruppen.

D: Thermische Spaltung der Phenol-Ethergruppen.

E: Oxidative Spaltung des Bisphenol A.

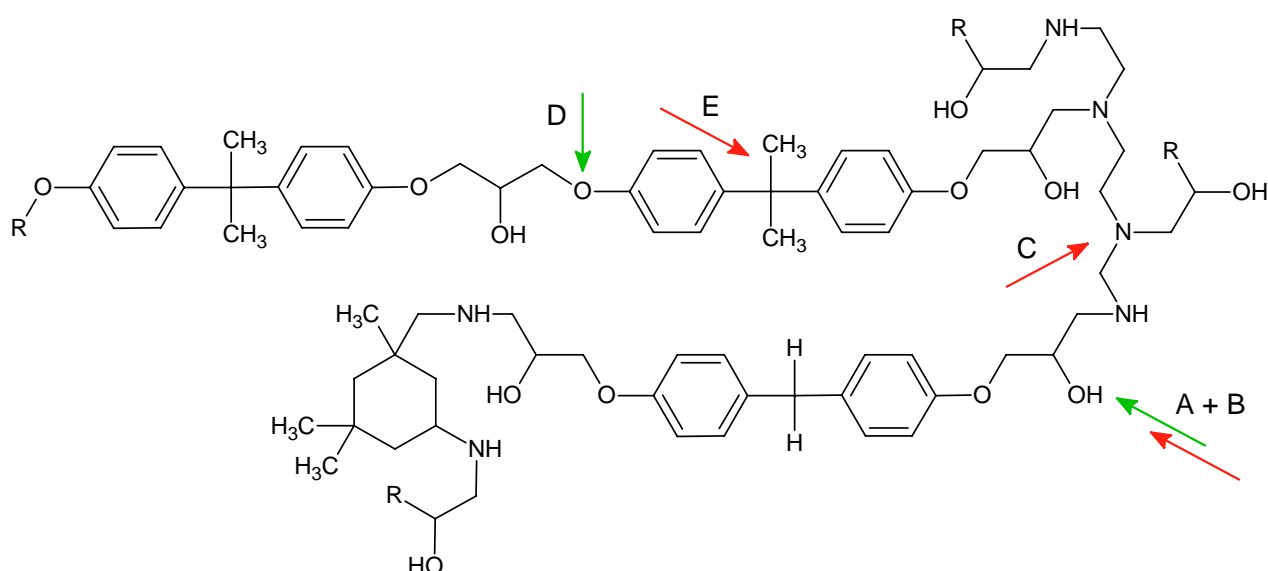


Abbildung 7.1.: Angriffspunkte für thermische (grün) und thermo-oxidative (rot) Reaktionen der Vergussmasse

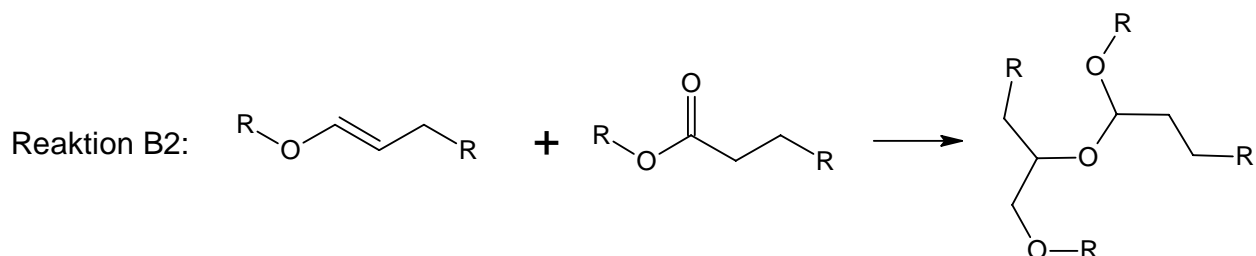
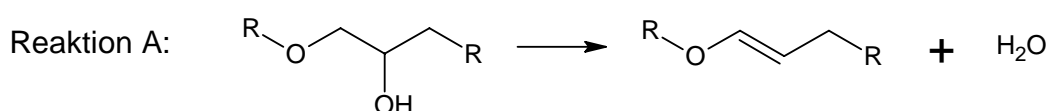


Abbildung 7.2.: Alterungsreaktion zur Bildung von Nachvernetzungsstellen in der Vergussmasse

Die oxidativ induzierte Nachvernetzungsreaktion erfordert eine zuvor erfolgte Dehydratisierung. Der schematische Ablauf der drei Reaktionen ist in Abb. 7.2 dargestellt. Von den insgesamt

fünf Mechanismen sind drei oxidativ induziert, was die hohe Abhängigkeit der thermischen Stabilität von der Umgebungsluft erklärt. Neben den in der Literatur beschriebenen Mechanismen kann die Spaltung von Bisphenol nachgewiesen werden. Diese Aufspaltung konnte in der Vergangenheit nur für photo-oxidative Degradationsprozesse von Epoxidharzen beschrieben werden. Mit hinreichend langer Alterungsdauer tritt diese auch unter thermo-oxidativen Bedingungen auf.

Schichtpressstoff

Das schematische Netzwerk des Schichtpressstoffs ist ähnlich dem der Vergussmasse. Allerdings sind die Verhältnisse der einzelnen Molekülsegmente verschieden.

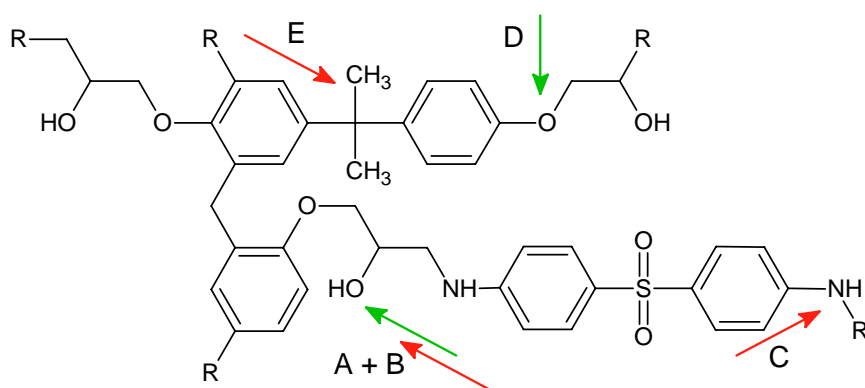


Abbildung 7.3.: Angriffspunkte für thermische (grün) und thermo-oxidative (rot) Reaktionen des Schichtpressstoff

Für dieses Netzwerk können die gleichen Reaktionen nachgewiesen werden, wie bei der Vergussmasse (Abb. 7.3). Der Anteil an oxidationsanfälligen Amingruppen ist niedriger als bei der Vergussmasse. Es überwiegen Bisphenol-Novolakstrukturen und Etherbindungen. Der Schichtpressstoff ist im Langzeitverhalten weniger oxidativ anfällig. Dies ist auf die beschriebenen Elemente zurückzuführen. Zudem sind die Schwefeldioxidstrukturen im Kurzzeitbereich ebenfalls temperaturstabil.

Formmasse

Der Aufbau der Formmasse unterscheidet sich signifikant von dem der Vergussmasse und dem des Schichtpressstoffs (Abb. 7.4). Durch die Langzeiteinlagerungen ist gezeigt worden, dass das Degradationsverhalten ebenso bezüglich mehrerer Kenngrößen anders zu bewerten ist.

Der Anteil an aromatischen Strukturen ist durch den Verzicht auf Bisphenole deutlich geringer, so dass vorwiegend aliphatische Kettensegmente zu finden sind. Die Betrachtung der Gesamtstruktur auf Basis der durchgeführten analytischen Untersuchungen zeigt sowohl oxidativ als auch thermisch anfällige Bereiche.

Die thermisch anfälligen Ether- und Hydroxylgruppen sind auch in der Formmasse zu finden. Amingruppen, Bisphenol A oder auch Phenol-Ethergruppen sind nicht oder nur in geringer Anzahl vorhanden. Dies wird durch eine gute thermische Kurzzeitbeständigkeit in der TGA bestätigt.

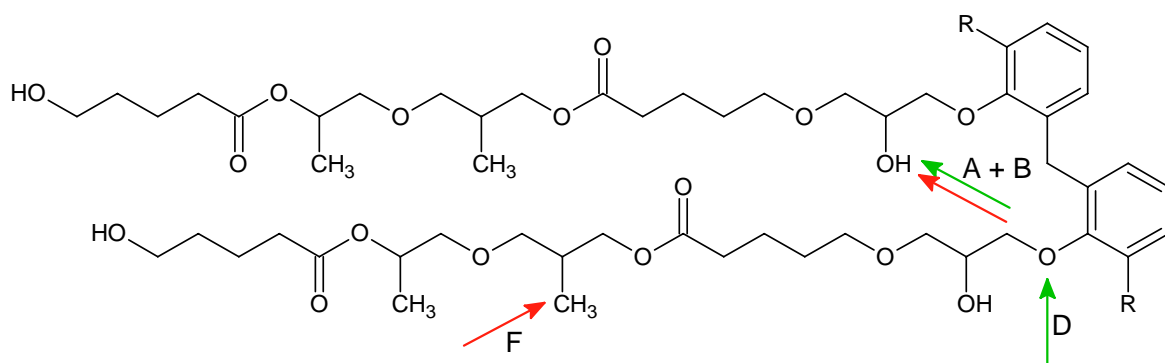


Abbildung 7.4.: Angriffspunkte für thermische (grün) und thermo-oxidative (rot) Kettenspaltungen der Formmasse

Die Betrachtung der Langzeitstabilität zeigt hingegen eine deutlich verringerte Temperaturbeständigkeit. Ausschlag gebend ist hierfür die Kombination aus Esterguppen, Methylseitenketten und Hydroxylgruppen. Aliphatische Polyester neigen zur Radikalbildung mit Autooxidation. Dies geschieht durch eine Startradikalbildung an den seitenständigen Methylgruppen und setzt sich an den Esterstrukturen fort (Abb. 7.4 F). Bei langzeitiger Temperatureinwirkung gibt es eine Wechselwirkung des aus der Dehydratisierung stammenden Wasser mit den Esterguppen, die zu einer selbstinduzierten Hydrolyse führen. Dies führt unabhängig der Einlagerungsatmosphäre zu einer starken Depolymerisation.

7.2 Einflüsse des chemischen Abbaus auf die Werkstoffeigenschaften

Aus den Ergebnissen der Langzeitlagerungen im Wärmeschränk konnten verschiedene Degradationsverhalten erkannt werden. Die in Kap. 6 beschriebenen Hypothesen dienen für die Zusammenführung dieser Ergebnisse mit den Beobachtungen aus den analytischen Verfahren als Grundlage. Durch die angewandten spektroskopischen und thermischen Analysemethoden ist es möglich, den Abbau der Netzwerke qualitativ nachzustellen. Die Aussagefähigkeit beschränkt sich in erster Linie auf die entstehenden Abbauprodukte und die daraus zu ziehenden Schlüsse auf den verbleibenden Zustand des Harzes. Für den Übertrag auf die makroskopischen Werkstoffeigenschaften erweist sich dies als ausreichend und führt zu den im Folgenden dargestellten Korrelationen.

Vergussmasse

Die Vergussmasse zeigt die größte Abhängigkeit ihrer Langzeiteigenschaften von der Umgebungsatmosphäre. Aus den beobachteten und gemessenen Ergebnissen lassen sich folgende Zusammenhänge ableiten:

- Die thermischen und thermo-oxidativen Mechanismen konkurrieren während der Degradation miteinander. Die Beschreibung des Biegefestigkeits- und Masseabbau unter Luft mit einer Reaktion erster Ordnung zeigt, dass die sauerstoffgetriebenen Mechanismen einen dominanten Einfluss haben.
- Die Struktur der Vergussmasse neigt unter Luftumgebung zur Bildung von zusätzlichen Verknüpfungsstellen, welche die Härte und Biegefestigkeit erhöhen. Die Ausprägung von

Carbonyl- und Ethergruppen bestätigt dies. Die Härte wird durch die bereits bei niedrigen Temperaturen nachzuweisende fortschreitenden Dehydratisierung und Ausbildung von Kohlenstoffdoppelbindungen erhöht.

- Die Abnahme der Biegefestigkeit und Zunahme der Sprödigkeit resultiert langfristig aus einer Auftrennung von verschiedenen Kettenbindungen und den Vernetzungsstellen des Amins. Das vermehrte Austreten von kurzkettigen Etherresten und Phenol in der TGA zeigt die Auflösung der Struktur. Dies wird unter Luft zu höheren Temperaturen und Zeiten verschoben, dennoch geschieht die Abnahme der Eigenschaften früher. Die Struktur degradiert unter Luft stark, verliert jedoch weniger Masse als in inerter Umgebung. Dies spricht ebenfalls für ungebundene aber höhermolekulare Strukturen, die allerdings so klein sind, dass sie keinen Beitrag zur Festigkeit leisten können. Die aus der Nachvernetzung entstehenden Etherbrücken sind stabiler als die Aminbindungen. Zudem kann unter langzeitiger Temperatureinwirkung die oxidative Spaltung von Bisphenol nachgewiesen werden.
- Die Ausgasungen von ungebundenen Restmonomeren sind zumeist Wasser, Methyl- und Aminreste und sorgen durch ihre Abnahme für eine Verbesserung des Durchgangswiderstands und der dielektrischen Eigenschaften. Während der Degradation entstehen keine oder nur sehr wenige als Ladungsträger fungierende Monomere. Die verbleibenden Strukturen sind weniger polar. Die Abnahme der Hydroxylgruppen ist hierfür maßgeblich. Der stärkere Abfall des dielektrischen Verlustfaktors unter Stickstoff zeigt, dass die verbleibende Struktur weniger polare Gruppen enthält als unter Luft. Den Unterschied machen in diesem Zusammenhang die unter Luft beständigeren frei werdenden Etherstrukturen, die an den Phenolgruppen zu finden sind.
- Der Anteil an aliphatischen Segmenten im Netzwerk beeinflusst in erster Linie die thermische Beständigkeit und degradiert bevorzugt in niedermolekulare Methylreste. Der enthaltene Anteil an Aminen ist als oxidativ anfällig anzusehen. Die Onset-Bestimmung der TGA zeigt, dass die ersten Abbauprozesse bei niedrigen Temperaturen atmosphärenunabhängig sind und der oxidative Einfluss erst bei höheren Alterungszeiten dominant wird.

Schichtpressstoff

Die Struktur des Schichtpressstoff weist eine Vielzahl von Elementen auf, die auch bei der Vergussmasse zu finden sind. Dennoch zeigt sich im Abbauverhalten, dass die Unterschiede zwischen beiden maßgeblich für das Langzeitverhalten sind. Wie bereits beschrieben beinhaltet der Schichtpressstoff keine Bereiche, die als thermisch oder thermo-oxidativ besonders anfällig gelten. Folgende Aspekte können allerdings aus den bisherigen Ergebnissen abgeleitet werden.

- Die thermische Stabilität ist grundsätzlich höher als bei der Vergussmasse. Die Härtervariante mit aromatischer Struktur und Schwefeldioxid erweist sich gegenüber einem aliphatischen Härter als vorteilhaft. So liegt der gemessene Onset unter Stickstoff ca. 55 °C über dem der Vergussmasse. Die Ergebnisse aus den Einlagerungen bestätigen dieses Verhalten auch für den Langzeiteinsatz.
- Unter Luftatmosphäre findet bevorzugt eine Degradation an den Aminstrukturen des Härters statt, die zur Ausgasung von niedermolekularen Bestandteilen führt. Diese Kettensegmente sind die ersten nachzuweisenden Verluststufen in der TGA und beginnen unter langsamen Heizbedingungen von 0,1 K/min bereits bei 240 °C.

- Eine Tendenz zur Einlagerung von molekularem Sauerstoff aus der umgebenden Luftatmosphäre kann nicht nachgewiesen werden. Analog ist in den Langzeitversuchen kein Anstieg der Biegefestigkeit zu verzeichnen.
- Die Änderung der dielektrischen Eigenschaften ist auf Grundlage der ermittelten Ergebnisse auf das sich verändernde Verhältnis von Polymer zu Glasfaser zurückzuführen. Die Änderung des Oberflächenwiderstands wird hingegen von der ablaufenden Dehydratisierung und Kettenspaltung der Amine beeinflusst.
- Der Abbau der Biegefestigkeit resultiert im Allgemeinen aus Kettenspaltungen an den auch für Vergussmasse typischen Strukturen. Dies sind oxidativ induziert primär die Amingruppen und thermisch anfällige Ethergruppen.

Formmasse

Die Formmasse beinhaltet im Gegensatz zu den anderen beiden untersuchten Epoxidharzen kein Bisphenol und ist vorwiegend aus aliphatischen Segmenten aufgebaut. Zudem ist in der Kette kein Stickstoff zu finden, da das Material über die Polymerisation an den Epoxidgruppen vernetzt wird. Aus diesem Unterschied im Aufbau resultiert das bei den Einlagerungen und den spektroskopischen Untersuchungen gefundene Verhalten.

- Die thermische Stabilität im Kurzzeitbereich unter 100 h ist vergleichsweise hoch. Die in der TGA gemessenen Onset-Temperaturen bei schnellen Aufheizungen liegen bei ca. 380 °C. Dahingegen fällt bereits bei einer Heizrate von 0,1 K/min die Onset-Temperatur auf 283 °C. Die Formmasse erweist sich gegenüber den anderen Harzen als alterungsanfällig. Die Langzeitergebnisse zeigen Werte, die unter denen der Vergussmasse liegen.
- Das Degradationsverhalten unter langzeitiger Temperatureinwirkung ist im Vergleich zu den anderen beiden Harzen weniger komplex. Das zeigt die Möglichkeit zur Beschreibung des Abbaus nach einer Reaktion nullter Ordnung, die unabhängig von einzelnen Bestandteilen des Harzes ist.
- Die Änderungen der mechanischen, elektrischen und massespezifischen Eigenschaften sind auf die Degradation der aliphatischen Kettensegmente zurückzuführen. Hierbei wird die Kette in niedermolekulare Bestandteile aufgespalten. Bei der Zersetzung entstehen vornehmlich Kohlenmonoxid, Wasser, sowie Methyl- und Methoxyreste. Die Aufspaltung des Novolaks geschieht bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten.
- Den starken Abfall des Durchgangswiderstands und Anstieg der dielektrischen Verluste indizieren die hohe Anzahl an polaren Ladungsträgern in der degradierten Struktur. Der gemessene Masseverlust bei ca. 60 °C an gealterten Proben bestätigen dies.
- Die Vermutung, dass die Formmasse nicht oxidativ anfällig ist, kann durch die analytischen Messungen nicht bestätigt werden. Die Abgabe von Kohlendioxid ist unter Luftatmosphäre höher als unter inerten Bedingungen. Dies spricht für eine tendenzielle Oxidationsanfälligkeit. Die Ergebnisse zeigen die Tendenz zu einer Selbstoxidation der Ketten aus den degradierenden Esterstrukturen auch unter inerten Bedingungen, die für den Angleich der Degradationsentwicklung über die Zeit verantwortlich ist. Die atmosphärenunabhängige Abnahme der Carbonylbande im IR-Spektrum an gealterten Proben stützt dieses Ergebnis.

- Nachvernetzungseffekte können nicht beobachtet werden. Eine Einlagerung von molekularem Sauerstoff aus der Luft tritt nicht nachweisbar auf.

7.3 Bewertung der Gesamtergebnisse

Die Resultate der durchgeführten Untersuchung zeigen, dass das thermische Langzeitverhalten von Epoxidharzen durch die Wahl von Harz und Härter maßgeblich beeinflusst werden kann. Die thermische und die thermo-oxidative Beständigkeit variiert stark. Wie sich gezeigt hat, ist eine nachgewiesene hohe Temperaturbeständigkeit im Kurzzeitbereich bei hohen Temperaturen kein Indikator für eine gute thermische Langzeitbeständigkeit. Im Folgenden wird der Einfluss der Struktur auf die Änderungen der Werkstoffeigenschaften aufgezeigt, der auf Grundlage der drei untersuchten Epoxidharze ermittelt wurde.

7.3.1 Allgemeine thermische und thermo-oxidative Beständigkeit

Mit der Messung in der thermogravimetrischen Analyse lassen sich diese Einflüsse nachweisen. So ist bei Reduzierung der Heizrate von 10 K/min auf 0,1 K/min eine Erniedrigung der Onset-Temperatur an der Formmasse von fast 100 °C festzustellen, wohingegen beim Schichtpressstoff ca. 45 °C und bei der Vergussmasse ca. 70 °C Differenz zu finden sind. In der Reihenfolge der Onset-Differenzen kann eine Verhältnisabschätzung zur Bewertung der thermischen Beständigkeit unter inerten Bedingungen gegeben werden:

Nach Bestimmung der thermischen Beständigkeit unter Kurzzeitbedingungen von weniger als 50 h Einwirkzeit ergibt sich für die drei Epoxidharze folgende Abstufung:

1. Formmasse (380 °C)
2. Schichtpressstoff (370 °C)
3. Vergussmasse (325 °C)

Die Auswertung der thermischen Langzeitbeständigkeit nach 8 000 h auf Basis der Biegefestigkeit für ein Restkriterium von 50 % ergibt hingegen folgende Aufstellung:

1. Schichtpressstoff (192 °C)
2. Vergussmasse (172 °C)
3. Formmasse (160 °C)

Unter der Annahme einer arrheniuskonformen Abhängigkeit würde sich dieser Effekt mit zunehmender Zeit noch deutlich verstärken. Da sich diese Annahme allerdings auf eine rein mathematische Beschreibung stützt, kann sie im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend bestätigt werden.

Die Bewertung der thermo-oxidativen Beständigkeit kann auf diesem Weg ebenfalls durch die TGA abgeschätzt werden. Durch zusätzliche Messungen in oxidierender Atmosphäre kann aus den jeweiligen Onsets eine Abschätzung getroffen werden. Diese ergibt sich für die untersuchten Epoxidharze bei einer Heizrate von 0,1 K/min in der dargestellten Reihenfolge:

-
1. Formmasse (283 °C)
 2. Schichtpressstoff (240 °C)
 3. Vergussmasse (181 °C)

Die Reihenfolge entspricht den in den Langzeitversuchen beobachteten Veränderungen der mechanischen Eigenschaften und der Masse. Dort erweist sich die Vergussmasse als die oxidativ anfälligste Variante. Auf Basis des bereits verwendeten Grenzwertkriteriums von 50 % Restbiegefestigkeit nach 8 000 h ergibt sich die folgende Differenz zwischen dem ermittelten Temperaturindexwerten bei oxidativer und inerter Einlagerung.

1. Formmasse (0 °C)
2. Schichtpressstoff (7,5 °C)
3. Vergussmasse (30,5 °C)

Die gezeigten 0 °C Temperaturdifferenz der Formmasse resultieren aus dem Schnittpunktbereich der Lebensdauergeraden. Während der Einlagerungsversuche konnte mit abfallender Temperatur eine Annäherung der thermischen Beständigkeit zwischen den Atmosphären beobachtet werden. Eine weiterführende Extrapolation zu höheren Zeiten würde unter diesen Bedingungen zu missverständlichen Aussagen führen.

Die elektrischen Eigenschaften lassen sich nicht derart ableiten, da diese in einem komplexen Zusammenhang mit dem Degradationszustand des Netzwerkes stehen. Es ergeben sich allerdings zusätzliche Informationen zur Bewertung und Analyse des Werkstoffzustands.

Durch die erzielten Ergebnisse kann für jede der im Einsatz relevanten Werkstoffeigenschaften das Änderungsverhalten unter thermischer und thermo-oxidativer Belastung bewertet werden und auf Basis der chemischen Struktur der drei untersuchten Epoxidharze die Alterungscharakteristik korreliert werden.

7.3.2 Einfluss auf den Masseverlust

Der zu beobachtende Masseverlust über die Zeit ist bei Epoxidharzen mit einem hohen Anteil an aliphatischen Strukturen größer als bei Netzwerken mit einem überwiegenden Anteil an aromatischen Gruppen. Die aliphatischen Ketten werden in leicht flüchtige kleine Monomere aufgespalten und gasen aus dem Netzwerk aus. Für eine Korrelation zwischen dem Masseverlust und einer anderen Werkstoffgröße bedeutet dies, dass der Masseverlust bei einem definierten Grenzkriterium der anderen Eigenschaft bei Netzwerken mit Bisphenol kleiner ist, obwohl der im Vergleich stehende Eigenschaftsabbau in gleicher Weise fortgeschritten ist, wie bei einem aliphatischen System mit einem hohen Masseverlust. Dies ist bei der Beurteilung der Resteigenschaften auf Basis des Masseverlusts zu beachten.

Bei Bisphenol-Systemen fällt der Masseverlust in Bezug auf eine Werkstoffeigenschaft unter oxidativen Bedingungen nochmals kleiner aus. Die Tendenz zur Einlagerung von Sauerstoff in das Netzwerk verringert den erfassbaren Masseverlust und kann um ca. 10 bis 20 % niedriger liegen als unter inerten Bedingungen. Für aliphatische Systeme ist dies nicht zu beobachten.

7.3.3 Einfluss auf die Biegefestigkeit

Bezogen auf die Biegefestigkeit sind einige Parallelen zur Beschreibung mittels Masseverlust gegeben. Eine Korrelation zwischen der Biegefestigkeit und dem Masseverlust als Basis für eine Abschätzung der thermischen Beständigkeit ist möglich. Für die Biegefestigkeit und den Masseverlust lassen sich zumeist die gleichen Reaktionordnungen des Eigenschaftsabbaus feststellen. Für alle Epoxidharze kann beobachtet werden, dass die Biegefestigkeitsänderung von oxidativen Einflüssen abhängt. Diese ist ein Indikator für den Vernetzungszustand der Ketten im Netzwerk. Für Bisphenolharze mit aliphatischen Aminhärttern ist eine kurzzeitige Erhöhung der Biegefestigkeit als Resultat einer sauerstoffinduzierten Nachvernetzung zu beobachten. Die aus der Dehydratisierung entstehenden Doppelbindungen lassen die Bildung von Etherbrücken durch Sauerstoffeinlagerung zu. Im Gegenzug ergibt sich bei höheren Alterungszeiten ein deutlich schnellerer Eigenschaftsabfall als unter inerten Bedingungen. Dieser Effekt ist bei allen getesteten Temperaturen zu beobachten. Der Nachweis einer rein thermisch induzierten Nachvernetzung kann für keines der Epoxidharze gezeigt werden. Für beide Atmosphären zeigen Bisphenolharze hingegen eine deutliche Zunahme der Sprödigkeit als Indikator für einen fortschreitenden Kettenabbau.

Die langen aliphatischen Esterketten der Formmasse zeigen eine nahezu lineare Korrelation zwischen Masseverlust und Biegefestigkeit unter beiden Atmosphärebedingungen und keine Tendenz zur Nachvernetzung. Die Kettenauflösung durch Sauerstoff oder Wärmeeintrag geschieht über die Zeit ebenfalls nahezu linear.

7.3.4 Einfluss auf die Härte und Oberflächeneigenschaften

Bezüglich der Härte zeigen die aliphatische Esterketten eine ähnlich der Biegefestigkeit verlaufende Eigenschaftsabnahme, die mit einer starken Oberflächendegradation einhergeht. Die Aufspaltung in flüchtige Monomere ist erneut der Auslöser. Bisphenol-Systeme neigen hingegen zu einer Festigkeitszunahme im Bereich der Oberfläche. Zudem ist der Abtrag an Material von der Oberfläche nahezu nicht messbar. Dies deutet auf ein beständiges Restgerüst hin, das langfristig formstabil ist. Eine ausgeprägte Änderung in Abhängigkeit der Atmosphäre ist hierbei ebenfalls nicht zu erkennen. Die bei Epoxidharzen zu beobachtende Dehydratisierung ist durch einen Anstieg der Härte zu erfassen, da durch die Zunahme an Kohlenstoffdoppelbindungen die Kettenbeweglichkeit reduziert wird. Die Härteerhöhung steht in Zusammenhang mit der Anzahl an seitenständigen Hydroxylgruppen.

7.3.5 Elektrische und dielektrische Eigenschaften

Die Änderung der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften ist spezifisch mit dem Aufbau des Harz- und Härtersystems verbunden. Die Degradation der aliphatischen Esterketten erzeugt eine Abnahme des elektrischen Durchgangs- und Oberflächenwiderstands. Zudem steigt der dielektrische Verlust und die Polarität mit der Zeit und zunehmender Alterung deutlich an. Es kann gezeigt werden, dass Systeme dieser Art in Bezug auf ihre Eigenschaft als Elektroisoliertstoff schlechter werden. Insbesondere die Degradation der Oberfläche ist maßgeblich. Dies geschieht bei beiden Atmosphären in gleicher Weise und ist nicht oxidativ bestimmt.

Bisphenolharze zeigen im Vergleich dazu in Bezug auf ihre elektrischen Eigenschaften ein unterschiedliches Alterungsverhalten. Das System mit aliphatischem Aminhärter zeigt mit zunehmenden Alterungsfortschritt eine Verbesserung des Durchgangswiderstands. Dies ist unter inerten Bedingungen stärker ausgeprägt und durch die geringe Anzahl an freien Ladungsträgern bedingt. Unter oxidativen Bedingungen ist dies ebenfalls zu beobachten, wenn auch nicht derart ausgeprägt.

Analog hierzu zeigen diese Systeme eine Verringerung der dielektrischen Verluste. Die Verbesserung der Werte ist unter inerten Bedingungen größer und auf die gleichen Mechanismen im Netzwerk zurückzuführen. Systeme mit einem hohen Anteil an Glasfasern zeigen keine ausgeprägte Änderung des elektrischen Verhaltens. Dies ist durch den hohen elektrischen Widerstand der Glasfasern zu begründen und bedeutet, dass bei ausreichender Matrix-Faser-Anhaftung die Degradation des Harzes zur elektrischen Funktionstauglichkeit nicht ausschlaggebend ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die thermische Langzeitbeständigkeit von Epoxidharzen der elektrischen Isoliertechnik untersucht. Im Vordergrund steht die Betrachtung der thermischen und thermo-oxidativen Alterungsmechanismen. Es wurde eine Vergussmasse, eine rieselfähige Formmasse und ein glasfaserverstärkter Schichtpressstoff ausgewählt. Diese stellen eine repräsentative Auswahl von Epoxidharzvarianten dar, die in der elektrischen Isoliertechnik eingesetzt werden. Ziel der Untersuchung ist ein verbessertes Verständnis für die alterungsspezifischen Wechselwirkungen der Harznetzwerke und deren Einfluss auf die für die Anwendung relevanten Gebrauchseigenschaften.

Hierfür wurden Wärmeschränke für Einlagerung unter inerten Bedingungen umgebaut, so dass eine sauerstofffreie Betrachtung der Alterung möglich ist. Durch den gewählten Prüfaufbau konnte eine Separierung der thermischen und thermo-oxidativen Abbaumechanismen erfolgen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Degradation der Epoxidharznetzwerke in unterschiedlichem Maße auf die geprüften Werkstoffeigenschaften auswirkt. Der Einfluss von Sauerstoff auf das Alterungsverhalten hängt dabei stark von der Zusammensetzung des Epoxidharzes ab.

Durch die Bestimmung eines atmosphärenabhängigen Temperaturindex kann für die untersuchten Harze erstmals eine erhöhte Dauergebrauchstemperatur unter inerten Einsatzbedingungen nachgewiesen werden. Zudem wurde aufgezeigt, dass die Beschreibung des Eigenschaftsabbaus mit einem reaktionskinetischen Ansatz erfolgen kann. Die empirische Bestimmung der Reaktionsordnung ermöglicht eine verbesserte Aussagekraft bezüglich der Komplexität der ablaufenden Degradationsmechanismen.

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass die Alterung von Epoxidharzen nicht pauschal mit einer Verschlechterung der Gebrauchstauglichkeit einhergeht. Insbesondere bei elektrischen Eigenschaften kann eine Verbesserung beobachtet werden. Für eine Vergussmasse, die maßgeblich über diese Eigenschaften definiert wird, ist dies vorteilhaft.

Auf Basis der aus der Literatur bekannten Abbaureaktionen wurde eine Verknüpfung zwischen den strukturellen Änderungen der Polymerketten und deren Einfluss auf die Werkstoffeigenschaften gebildet. Verschiedene aus Kurzzeituntersuchungen ermittelte Degradationsmechanismen spielen bei Betrachtung der Langzeiteigenschaften ebenfalls eine Rolle. Zudem wurde mit der oxidativen Aufspaltung von Bisphenol ein Mechanismus gefunden, der in der Literatur bisher nur für photo-oxidative Degradationen nachgewiesen wurde. Die Korrelation zwischen der Masseänderung und der Biegefestigkeitsabnahme ermöglicht die Bewertung der thermischen Stabilität auf Basis einer vereinfachten Kennwertbestimmung. Die errechneten Temperaturindizes und Reaktionsordnungen sind im untersuchten Fall zumeist gleich. Die daraus entstehende Verknüpfung der empirischen Langzeitmessungen mit thermoanalytischen und spektroskopischen Messverfahren ermöglicht eine Erweiterung zur Bewertung des Alterungsverhaltens durch die Einbeziehung von Kurzzeitmessungen.

Dadurch kann gezeigt werden, dass eine hohe thermische Kurzzeitstabilität nicht zwangsläufig auch eine hohe thermische Langzeitbeständigkeit bedingt. Die Formmasse zeigt im Vergleich zu den anderen Materialien die beste Kurzzeitbeständigkeit unter 100 h, fällt jedoch im Bereich

bis 8 000 h hinter die anderen Epoxidharze zurück. Die hohe Anzahl an linearen Ether- und Estergruppen ist langfristig weniger beständig als durch Kurzzeituntersuchungen nachgewiesen. Durch die Messungen mittels TGA bei verschiedenen Heizraten kann eine qualitative Abschätzung der Langzeitstabilität und der oxidativen Anfälligkeit gegeben werden.

Neben diesen neuen Aspekten ergeben sich aus der durchgeführten Arbeit erweiterte Fragestellungen. Die Übertragbarkeit der ermittelten Ergebnisse auf die gesamte Gruppe der Epoxidharze kann nicht bewertet werden. Die drei gewählten Isolierstoffe gelten als charakteristische Vertreter für Epoxidharze in diesem Anwendungsfeld. Da es sich allerdings um fertig konfektionierte Systeme handelt, konnte die Beschreibung der ermittelten Abhängigkeiten lediglich qualitativ erfolgen, da die meisten Zusammenhänge durch indirekte Methoden, wie die Spektroskopie der Zersetzungsgase erarbeitet wurden. Um die in dieser Arbeit ermittelten Abschätzungen zu verifizieren und ausbauen zu können, ist es notwendig, die durchgeführten Untersuchungen und Analysen an vollständig bekannten Modellsystemen durchzuführen. Empfehlenswert sind möglichst exakt definierte Harzmischungen und Härter, durch die es möglich ist, die entstehenden Vernetzungsstellen gezielter zu generieren und zu beeinflussen. Hieraus lassen sich bei der anschließenden Degradation des Materials die an diesen Stellen entstehenden Abbaureaktionen präziser nachweisen. Zudem ist der Einfluss von Härtingsbedingungen bei der Verarbeitung des Harzes als zusätzlicher Einflussfaktor zielführend.

Zudem besteht bei der Untersuchung derartiger Modellsysteme eine größere Möglichkeit zur analytischen Bewertung der Zusammenhänge zwischen Werkstoffeigenschaft und Struktur. Messmethoden, die einen höheren Empfindlichkeitsgrad haben, als die in dieser Untersuchung verwendeten, benötigen zumeist reine Harzzusammensetzungen ohne Füll- und Verstärkungstoffe, um ein valides Ergebnis zu generieren. Die Pyrolyse-GC/MS konnte daher lediglich an der Vergussmasse durchgeführt werden. Die damit erzeugten Ergebnisse erweisen sich als Analyseansatz mit einer hohen Aussagefähigkeit. Erweiterte Analysen mittels vertiefender spektroskopischer Methoden wie MALDI-TOF, Magnetresonanzspektroskopie oder Röntgenemissionsspektroskopie könnten den Detailgrad der Ergebnisse deutlich erweitern. Insbesondere der Einfluss von Additiven zur Stabilisierung kann durch einen derartigen Ansatz separiert werden.

Die lineare Extrapolation des Langzeitverhalten auf Basis eines einfachen Arrheniusansatz weist eine Fehleranfälligkeit auf. Dies führt zur Einschränkung bezüglich der linearen Extrapolation von Messwerten und Temperaturen auf Einsatzzeiten von 20 000 h und mehr. Der Ansatz einer nichtlinearen Arrheniusauftragung ist als Lösungsweg denkbar. Ansätze hierfür wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen erarbeitet und sind in [66] beschrieben. Zur Bestätigung dieser Ansätze als Möglichkeit zur Langzeitextrapolation ist es notwendig eine hinreichend große Anzahl an Langzeitdaten zu erzeugen, die den gewünschten Zeitbereich abbildet. Ohne derartige Daten ist keine valide Aussage zum thermischen Langzeitverhalten über den in dieser Arbeit gemessenen Zeitbereich von 8 000 h hinaus möglich. Die früheren Aussagen, bezogen auf das Langzeitverhalten von thermoplastischen Werkstoffen, bei denen ein lineares Arrheniuskonzept mit lediglich einer Aktivierungsenergie angewendet wird, sind auf Epoxidharze nicht übertragbar. Die Vielzahl und Abfolge für Epoxidharze gefundenen Degradationsmechanismen bestätigen dies. Es wurde gezeigt, dass mindestens fünf verschiedene Grundreaktionsmechanismen gleichzeitig bei der Alterung der Harze ablaufen.

Im Rahmen der Arbeit konnte für den in der Automobilindustrie geforderten Einsatzzeitraum von 8 000 h das sich mit der Zeit, Temperatur und Umgebungsatmosphäre ändernde Eigen-

schaftsprofil beschrieben werden. Eine große Anzahl von Isolierstoffanwendungen, beispielsweise im Kraftwerksbau, erfordern jedoch die Einschätzung von deutlich längeren Einsatzzeiträumen bis zu mehreren Jahrzehnten. Es ist daher notwendig, durch längere Prüfzeiten oder auch Untersuchungen an bereits seit einiger Zeit im Einsatz befindlichen Epoxidharzen Aussagen über das für diesen Anwendungszeitraum relevante Langzeitverhalten zu erhalten. Die Anwendung eines erweiterten Extrapolationskonzeptes ist anzuraten. Neben erweiterten Arrheniuskonzepten sind Lebensdaueransätze möglich, die von diesem Prinzip Abstand nehmen. Die Transition State Theory nach Eyring bietet als eine erweiterte molekulare Reaktionstheorie einen möglichen Ansatz [100]. Diese bedarf allerdings, wie andere Theorien der Reaktionskinetik noch der Bestätigung als Beschreibungsmodell für die Degradation von Kunststoffen.

Mit dem aktuellen Stand der Technik sind für eine sicherheitsbehaftete Aussage des thermischen Langzeitverhaltens von Epoxidharzen nach wie vor Echtzeitversuche durch Einlagerung das Prüfverfahren, welches die anwendungsnächsten Ergebnisse liefert und damit verbunden die höchste Sicherheit für eine Werkstoffauslegung liefert. Das erweiterte Konzept der optionalen sauerstofffreien Einlagerung in Wärmeschränke erweist sich als zielführender Ansatz zur sicheren Abschätzung von Eigenschaftänderungen beim Einsatz von Epoxidharzen bei Temperaturen über 140 °C. Mit den in dieser Untersuchung ausgearbeiteten Methoden lässt sich die Aussagekraft der etablierten Methoden weiter steigern.



Literaturverzeichnis

- [1] DOMININGHAUS, H.: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 6. Auflage. Heidelberg : Springer, 2005
- [2] BECKER, G. ; BRAUN, D.: *Kunststoff-Handbuch - Band 10: Duroplaste*. München : Hanser-Verlag, 1988
- [3] STOYE, D. ; BEUSCHEL, G.: *Lackharze - Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*. München : Hanser, 1996
- [4] BRINKMANN, C.: *Die Isolierstoffe der Elektrotechnik*. Heidelberg : Springer, 1975
- [5] BIEDERBICK, K.: *Kunststoffe*. Würzburg : Vogel, 1970
- [6] Norm DIN EN 60216-1: (2002-09) . *Elektroisolierstoffe - Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens - Warmlagerungsverfahren und Auswertung von Prüfergebnissen*. – VDE-Verlag, Berlin
- [7] EHRENSTEIN, G.W. ; PONGRATZ, S.: *Beständigkeit von Kunststoffen*. München : Hanser, 2007
- [8] Norm UL 746B: (1996-08) . *Polymeric Materials - Long Term Property Evaluations*. – Underwriters Laboratories Inc., Northbrook, USA
- [9] Norm DIN EN 60216-5: (2009-02) . *Elektroisolierstoffe - Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens - Bestimmung des relativen thermischen Lebensdauer-Indexes (RTE) von Elektroisolierstoffen*. – VDE-Verlag, Berlin
- [10] Norm DIN EN 60216-6: (2007-06) . *Elektroisolierstoffe - Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens - Bestimmung der Langzeitkennwerte (TI und RTE) eines Isolierstoffes unter Anwendung des Festzeitraahmenverfahrens*. – VDE-Verlag, Berlin
- [11] WIKIPEDIA: <http://de.wikipedia.org> - Onlinelexikon - Thema:Gießharze. – Internetseite, Zugriff am 23.04.2011
- [12] FASCHING, G.: *Werkstoffe der Elektrotechnik*. Heidelberg : Springer, 1984
- [13] STAMM, H. ; HANELLA, K.: *Elektrische Gießharze*. Berlin : VEB Verlag Technik, 1968
- [14] FISCHER, H. ; HOFMANN, H. ; SPINDLER, J.: *Werkstoffe der Elektrotechnik*. 6. Auflage. München : Hanser, 2007
- [15] SIMBÜRGER, H.: *Vergleichende Beurteilung von Tränkmitteln in Elektroisoliersystemen*. 2004. – Forschungsbericht
- [16] EYERER, P. ; HIRTH, T. ; ELSNER, P.: *Polymer Engineering - Technologien und Praxis*. Heidelberg : Springer, 2008

-
- [17] PASCAULT, J.-P. ; SAUTEREAU, H. ; VERDU, J. ; WILLIAMS, R.J.J.: *Thermosetting Polymers*. New York : Dekker, 2002
- [18] AVK-TV: *Faserverstärkte Kunststoffe und duroplastische Formmassen*. Frankfurt : AVK-TV, 2004
- [19] McINSTOSH, J.M. ; WOLFORD, E.Y.: *US Patent 1 642 078*. 1920
- [20] BLUMER, L.: *Deutsches Reichspatent Nummer 576 177*. 1930
- [21] CASTAN, P.: *Schweizer Patent 211 116*. 1938
- [22] SCHLACK, P.: *Deutsches Reichspatent Nummer 676 117*. 1934
- [23] KALTENBORN, U.: *Die Eignung von Diagnoseverfahren zur Beurteilung der Frühphase der Oberflächenalterung von Epoxidharz-Formstoffen bei simultaner elektrischer und klimatischer Beanspruchung*, Diss., 2005
- [24] TIEKE, B.: *Makromolekulare Chemie - Eine Einführung*. 2. Auflage vollst. überarb. und erw. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005
- [25] PHAM, H.Q. ; MARKS, M.-J.: Epoxy Resins. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2005
- [26] BRIEHL, H.: *Chemie der Werkstoffe - Herstellung - Verarbeitung - Veredelung - Anwendung*. 2. Auflage. Wiesbaden : Teubner, 1995
- [27] FISCHER, M. ; LOHSE, F. ; SCHMID, R.: Struktureller Aufbau und physikalisches Verhalten vernetzter Epoxidharze. In: *Makromolekulare Chemie* (1980), Nr. 181, S. 1251–1287
- [28] DELOR-JESTIN, F. ; DROUIN, D. ; CHEVAL, P.-Y. ; LACOSTE, J.: Thermal and photochemical ageing of epoxy resin - influence of curing agents. In: *Polymer Degradation and Stability* (2006), Nr. 91, S. 1247–1255
- [29] KAISER, W.: *Kunststoffchemie für Ingenieure - von der Synthese bis zur Anwendung*. 2. Auflage. München : Hanser, 2007
- [30] POST, U.: Epoxidharze. In: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 76 (1974), Nr. 6, S. 267–275
- [31] FATA, D.: *Epoxidsysteme im Verbund mit rostfreien Stählen - Vernetzung und Alterung*. Aachen, Diss., 2007
- [32] Norm DIN 50035: (2011-02 . *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*. – Beuth-Verlag, Berlin
- [33] STUART, H.A.: Physikalische Ursachen der Alterung von Kunststoffen. In: *Angewandte Chemie* 79 (1967), Nr. 20, S. 877–884
- [34] JELLINEK, H.H.G. ; KAMBE, H.: *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*. Elsevier, 1979
- [35] EHRENSTEIN, G.W.: *Polymer Werkstoffe*. München : Hanser, 1999

-
- [36] KREBS, C. ; LEU, Kurt W. ; AVONDET, M.-A.: *Langzeitverhalten von Thermoplasten - Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit*. München : Hanser, 1999
- [37] ATKINS, P.W.: *Einführung in die physikalische Chemie*. München : Wiley-VCH, 1993. – ISBN 3-527-28027-8
- [38] BUCH, X. ; SHANAHAN, M.E.R.: Influence of the Gaseous Environment on the Thermal Degradation of a Structural Epoxy Adhesive. In: *Journal of Applied Polymer Science* 76 (2000), S. 987–992
- [39] EHRENSTEIN, G.W. ; PONGRATZ, S.: *Thermische Einsatzgrenzen von Kunststoffen in Verarbeitung und Anwendung*. Düsseldorf : Springer VDI, 2000
- [40] DAMIAN, C. ; ESPUCHE, E. ; ESCOUBES, M.: Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy-amine networks. In: *Polymer Degradation and Stability* (2001), Nr. 72, S. 447–458
- [41] BURTON, B.L.: The Thermooxidative Stability of Cured Epoxy Resins. 1. In: *Journal of Applied Polymer Science* (1993), Nr. 47, S. 1821–1837
- [42] DENQ, B.-L. ; CHIU, W.-Y. ; LIN, K.-F.: Thermal Degradation Behavior of Epoxy Resin Blended with Propyl Ester Phosphazene. In: *Journal of Applied Polymer Science* 81 (2001), S. 1161–1174
- [43] FATA, D. ; POSSART, W.: Aging behavior of a hot-cured epoxy system. In: *Journal of Applied Polymer Science* 99 (2006), S. 2726–2736
- [44] LEE, L.-H.: Mechanism of Thermal Degradation of Phenolic Condensation Polymers - II. Thermal Stability and Degradation Schemes of Epoxy Resins. In: *Journal of Polymer Science: Part A* (1965), 1965, Nr. 33, S. 859–882
- [45] LEE, Lieng-Huang: Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers - III. Cleavage of phenolic segments during the thermal degradation of uncured epoxy resins. In: *Journal of Applied Polymer Science* 9 (1965), S. 1981–1989
- [46] LUDA, M.P. ; BALABANOVICH, A.I. ; CAMINO, G.: Thermal decomposition of fire retzardeant brominated epoxy resins. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 65 (2002), 2002, S. 25–40
- [47] SHARMA, A. ; AGARWAL, D. ; SINGH, J.: Study of Curing Kinetics and Thermal Degradation of UV Curable Epoxy Acrylate Resin. In: *E-Journal of Chemistry* 5 (2008), 2008, Nr. 4, S. 904–913
- [48] VLASTARAS, A.S.: Thermal Degradation of an Anhydrides-Cured Epoxy Resin by Laser Heating. In: *The Journal of Physical Chemistry* 74 (1970), 1970, Nr. 12
- [49] PATERSON-JONES, J. C.: The Mechanism of the Thermal Degradation of Aromatic Amine-Cured Glycidyl Ether-type Epoxide Resins. In: *Journal of Applied Polymer Science* 19 (1975), S. 1539–1547
- [50] NAKAGAWA, H. ; TSUGE, S. ; KOYAMA, T. a.: Studies on Thermal Degradation of Epoxy Resins by High-Resolution Pyrolysis-Gas Chromatography. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (1987), Nr. 12, S. 97–113

-
- [51] VOUYOVITCH, L. ; FLANDIN, L. ; BESSEDE, J.-L. ; ALBEROLA, N. D.: Evolutions of Microstructure and Dielectric Behavior of Epoxy Based Insulator-Insulator Composites over Long Periods of Time. In: *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2004), S. 3454–3464
- [52] LÜNING, U.: *Organische Reaktionen - Eine Einführung in Reaktionswege und Mechanismen*. 3.Auflage. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2010
- [53] MAILHOT, B. ; MORLAT-THÉRIAS, S. ; OUAHIOUNE, M.: Study of the Degradation of an Epoxy/Amine Resin - Photo- and Thermo-Chemical Mechanisms. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* (2005), Nr. 206, S. 575–584
- [54] NEIMAN, M.B. ; KOVARSKAYA, B.M. ; GOLUBENKOVA, L.I. ; STRIZHKOVA, A.S. ; LEVANTOVSKAYA, I.I. ; AKUTIN, M.S.: The Thermal Degradation of Some Epoxy Resins. In: *Journal of Polymer Science* 56 (1962), S. 383–389
- [55] CHEN, C. S. ; BULKIN, B. J. ; PEARCE, E. M.: New epoxy resins - III. Application of Fourier Transform IR to degradation and interaction studies of Epoxy Resins and Their Copolymers. In: *Journal of Applied Polymer Science* 28 (1983), S. 1077–1091
- [56] BISHOP, D.P ; SMITH, D.A.: Combined Pyrolysis and Radiochemical Gas Chromatography for Studying the Thermal Degradation of Epoxy Resins and Polyimides - I. The Degradation of Epoxy Resins in Nitrogen Between 400°C and 700°C. In: *Journal of Applied Polymer Science* (1970), Nr. 14, S. 205–223
- [57] BARRAL, L. ; CANO, J. ; LÓPEZ, A.J. ; LOPEZ, J. ; NÓGUEIRA, P. ; RAMIREZ, C.: Thermal degradation of a diglycidyl ether of bisphenol A/1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) epoxy resin system. In: *Thermochimica Acta* 269/270 (1995), S. 253–259
- [58] BARRAL, L. ; CANO, J. ; LÓPEZ, J. ; LÓPEZ-BUENO, I. ; NOGUEIRA, P. ; RAMIREZ, C. ; TORRES, A. ; ABDAD, M. J.: Thermal degradation of tetrafunctional/ phenol novalac epoxy mixture cured with a diamine. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 56 (1999), S. 1025–1032
- [59] BATZER, H. ; LOHSE, F. ; SCHMID, R.: Einfluss struktureller Merkmale auf die physikalischen Eigenschaften vernetzter Epoxidharze. In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 29/30 (1973), Nr. 402, S. 349–411
- [60] DECELLE, J. ; HUET, N. ; BELLLENGER, V.: Oxidation induced shrinkage for thermally aged epoxy networks. In: *Polymer Degradation and Stability* (2003), Nr. 81, S. 239–248
- [61] Norm DIN EN 60216-2: (2006-04) . *Elektroisolierstoffe - Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens - Leitfaden zur Bestimmung thermischer Langzeiteigenschaften von Elektroisolierstoffen - Auswahl der Prüfmerkmale*. – VDE-Verlag, Berlin
- [62] Norm DIN EN 60216-4-1: (2006-12) . *Elektroisolierstoffe - Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens - Wärmeschränke für die Warmlagerung*. – VDE-Verlag, Berlin
- [63] Norm DIN EN 60216-3: (2007-03) . *Elektroisolierstoffe - Eigenschaften hinsichtlich des thermischen Langzeitverhaltens - Anweisungen zur Berechnung thermischer Langzeitkennwerte*. – VDE-Verlag, Berlin

-
- [64] Norm DIN EN 60085: (2008-08) . *Elektrische Isolierung - Thermische Klassifizierung*. – VDE-Verlag, Berlin
- [65] WEDLER, G.: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. 5. Auflage. München : Wiley-VCH, 2004
- [66] STILLER, W.: *Arrhenius equation and non-equilibrium kinetics - 100 years Arrhenius equation*. Leipzig : Teubner, 1989
- [67] WÖRNER, T. ; KABS, H.: Wärmealterung und Grenztemperatur von organischen Isolierstoffen. In: *Zeitung für Werkstofftechnik* 2 (1971), Nr. 3, S. 127–135
- [68] DAKIN, T.W.: Electrical Insulation Deterioration - Treated as a Chemical Rate Phenomenon. In: *Trans AIEE* 67 (1948), S. 113–118
- [69] BÜSSING, W.: Beiträge zum Lebensdauergesetz elektrischer Maschinen. In: *Archiv für Elektrotechnik* 36 (1942), 25.02.1942, Nr. 6, S. 333–361
- [70] BÜSSING, W.: Beiträge zum Lebensdauergesetz elektrischer Maschinen - Teil 2. In: *Archiv für Elektrotechnik* 36 (1942), Nr. 12, S. 735–742
- [71] FISCHBECK, K.: Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. In: *Der Chemie-Ingenieur, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig* (1937)
- [72] Norm DIN EN ISO 178: (2011-04) . *Kunststoffe - Bestimmung der Biegeeigenschaften*. – Beuth-Verlag, Berlin
- [73] GRELLMANN, W. ; SEIDLER, S.: *Kunststoffprüfung*. München : Hanser, 2005
- [74] MENZINGER, M ; WOLFGANG, R.L.: Bedeutung und Anwendung der Arrhenius-Aktivierungsenergie. In: *Angewandte Chemie* 81 (1969), Nr. 12, S. 446–452
- [75] Norm DIN EN ISO 2039-1: (2003-06) . *Kunststoffe - Bestimmung der Härte - Teil 1: Kugleindruckversuch*. – Beuth-Verlag, Berlin
- [76] Norm DIN IEC 60093: (1993-12) . *Prüfverfahren für Elektroisolierstoffe - Spezifischer Durchgangswiderstand und spezifischer Oberflächenwiderstand von festen, elektrisch isolierenden Werkstoffen*. – Beuth-Verlag, Berlin
- [77] Norm IEC 60250 : (1969-01) . *Recommended methods for the determination of the permittivity and dielectric dissipation factor for electrical insulation materials at power, audio and radio frequencies including metre wavelengths*. – VDE-Verlag
- [78] EHRENSTEIN, G. ; RIEDEL, G ; TRAWIEL, P.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2. Auflage. München : Hanser, 2003
- [79] ERICKSON, K.L.: Thermal Decomposition Mechanisms common to Polyurethane, Epoxy, Poly(diallyl phthalate), Polycarbonate and Poly(phenylene sulfide). In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 89 (2007), 2007, Nr. 2, S. 427–440
- [80] KURNOSKIN, A. V.: Thermal oxidative destruction of epoxy polymers. In: *Polymer Reviews* 35 (1995), Nr. 3, S. 419–494

-
- [81] LEE, J. Y. ; SHIM, M. J. ; KIM, S. W.: Thermal decomposition kinetics of an epoxy resin with rubber-modified curing agent. In: *Journal of Applied Polymer Science* 81 (2000), S. 479–485
- [82] MONTERO, B. ; RAMIREZ, C. ; RICO, M. ; TORRES, A. ; CANO, J. ; LOPEZ, J.: Mechanism of Thermal Degradation of an Inorganic-Organic Hybrid Based on an Epoxy-POSS. In: *Macromolecular Symp.* (2008), Nr. 267, S. 74–78
- [83] REGNIER, S. ; FONTAINE, S.: Determination of the thermal degradation kinetic parameters of carbon fibre reinforced epoxy using TG. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 64 (2001), S. 789–799
- [84] HESSE, M. ; MEIER, H. ; ZEEH, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 7. Auflage. Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2005
- [85] BECKER, H.G.O. ; BECKERT, R.: *Organikum - organisch-chemisches Grundpraktikum*. 23. Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2009
- [86] BUDRUGEAC, P.: Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-isothermal data for thermal and thermo-oxidative degradation of polymers and polymeric materials. In: *Polymer Degradation and Stability* 89 (2005), S. 265–273
- [87] VOUYIOUKA, S. N. ; PAPASPYRIDES, C. D. ; WEBER, J. ; MARKS, D.: Polyamide Solid State Polymerization: Evaluation of Pertinent Kinetic Models. In: *Journal of Applied Polymer Science* 97 (2005), S. 671–681
- [88] VLASE, T. ; VLASE, G. ; DOCA, N. ; BOLCU, C.: Processing of non-isothermal TG data - Comparative kinetic analysis with NPK method. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80 (2005), S. 59–64
- [89] FRIEDMAN, Henry L.: Thermal Degradation of Plastics. I. The Kinetics of Polymer Chain Degradation. In: *Journal of Polymer Science* XLV (1960), S. 119–125
- [90] FRIEDMAN, H. L.: Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic. In: *Journal of Polymer Science C* (1964), Nr. 6, S. 183–195
- [91] FRIEDMANN, H.L.: New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data. In: *Polymer Letters* 7 (1969), S. 41–46
- [92] MICHLER, G.H.: *Kunststoff-Mikromechanik - Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*. München : Hanser, 1992
- [93] BOUDEFEL, A. ; GONON, P.: Dielectric response of an epoxy resin when exposed to high temperatures. In: *Journal of Materials Science* 17 (2006), S. 205–210
- [94] MEDHIOUB, H. ; SMAOUI, H. ; FOURATI, N. ; ZERROUKI, C. ; GUERMAZI, H. ; BONNET, J. J.: Heat treatment effects on dielectric and physico-chemical properties of an epoxy polymer. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 69 (2008), S. 2476–2480
- [95] HELLERICH, W. ; HARSCH, G. ; HAENLE, S.: *Werkstoffführer Kunststoffe - Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*. 8. Auflage. München : Hanser, 2001

-
- [96] SCHÜTZ, A.: *Grenzflächenprobleme in faserverstärkten Kunststoffen*, TU Braunschweig, Diss., 1993
- [97] HUIR, R. van d.: *Untersuchung volumen- und oberflächenspezifischer Eigenschaften polymerer Isolierstoffe für den Hochspannungs-Freilufteinsatz*, TU Braunschweig, Diss., 1991
- [98] ALBANO, C. ; BRITO, Z. ; PAREDES, H. ; DOMÍNGUEZ, N. ; SÁNCHEZ, Y.: Application of Romero García method to the degradation process of DGEBA/ETDA filled with ultra fine metallic copper. In: *Polymer Bulletin* 54 (2005), S. 399–407
- [99] BOCKENHEIMER, C. ; FATA, D. ; POSSART, W.: New aspects of aging in epoxy networks - I. Thermal aging. In: *Journal of Applied Polymer Science* 91 (2004), S. 361–368
- [100] EYRING, Henry: Viscosity, plasticity and diffusion as examples of absolute reaction rates. In: *Journal of Chemical Physics* 4 (1936), S. 283–291



A Anhang

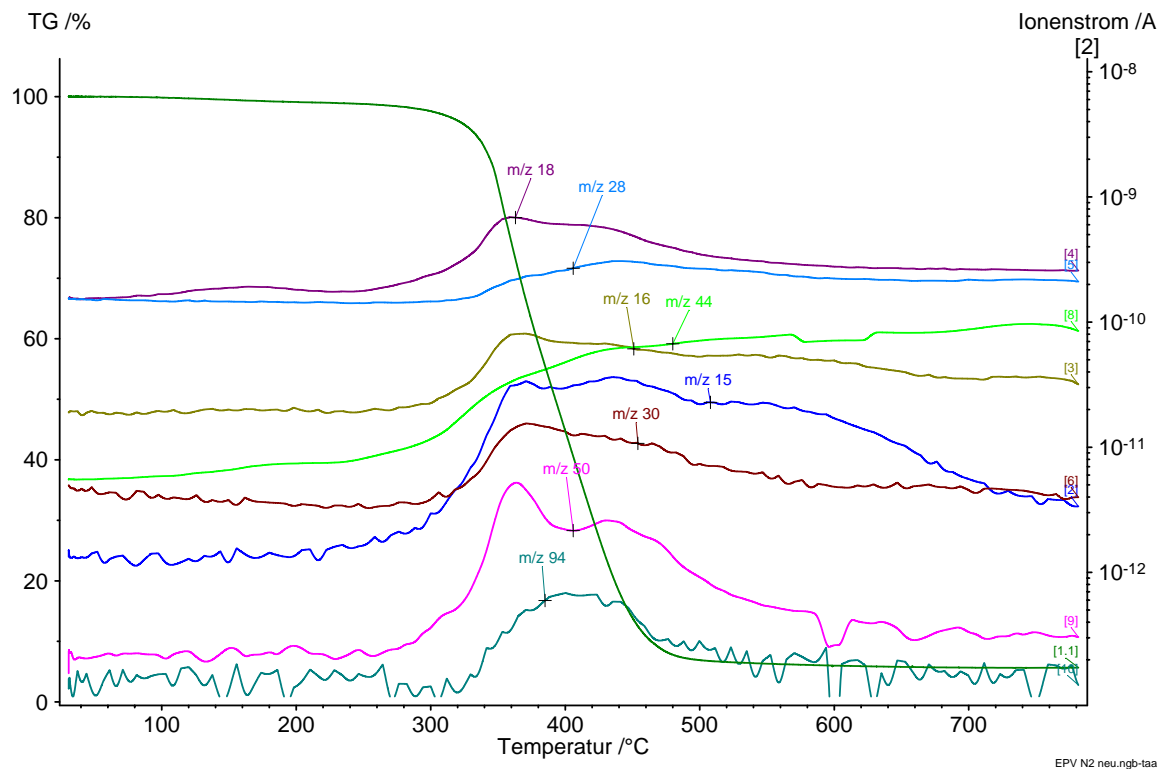


Abbildung A.1.: Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Vergussmasse bei 10 K/min unter Argon

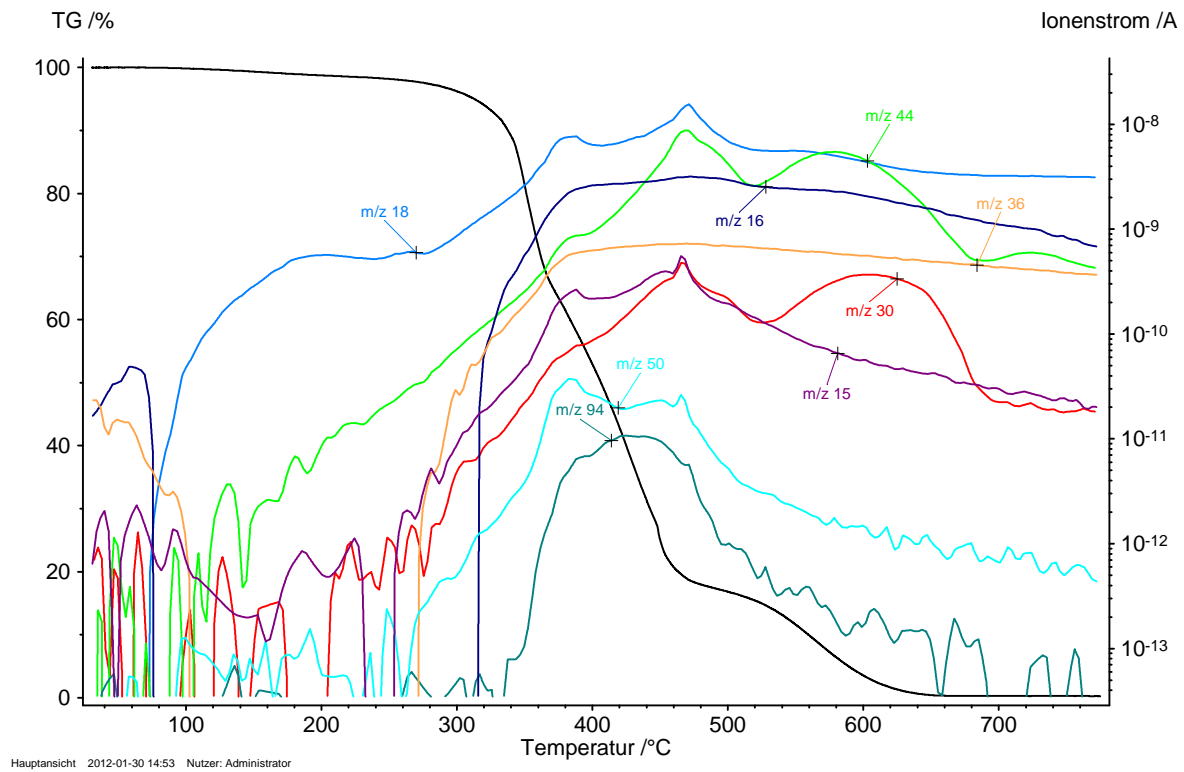


Abbildung A.2.: Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Vergussmasse bei 10 K/min unter Luft

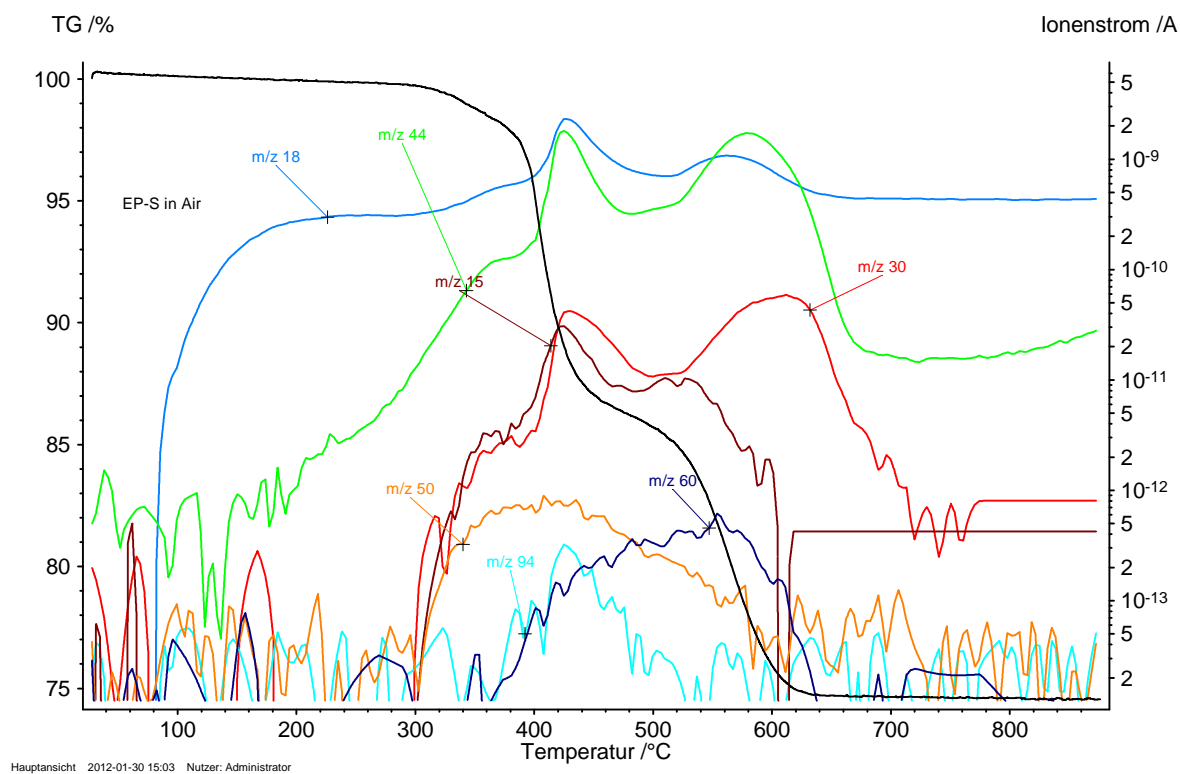


Abbildung A.3.: Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Schichtpressstoff bei 10 K/min unter Luft

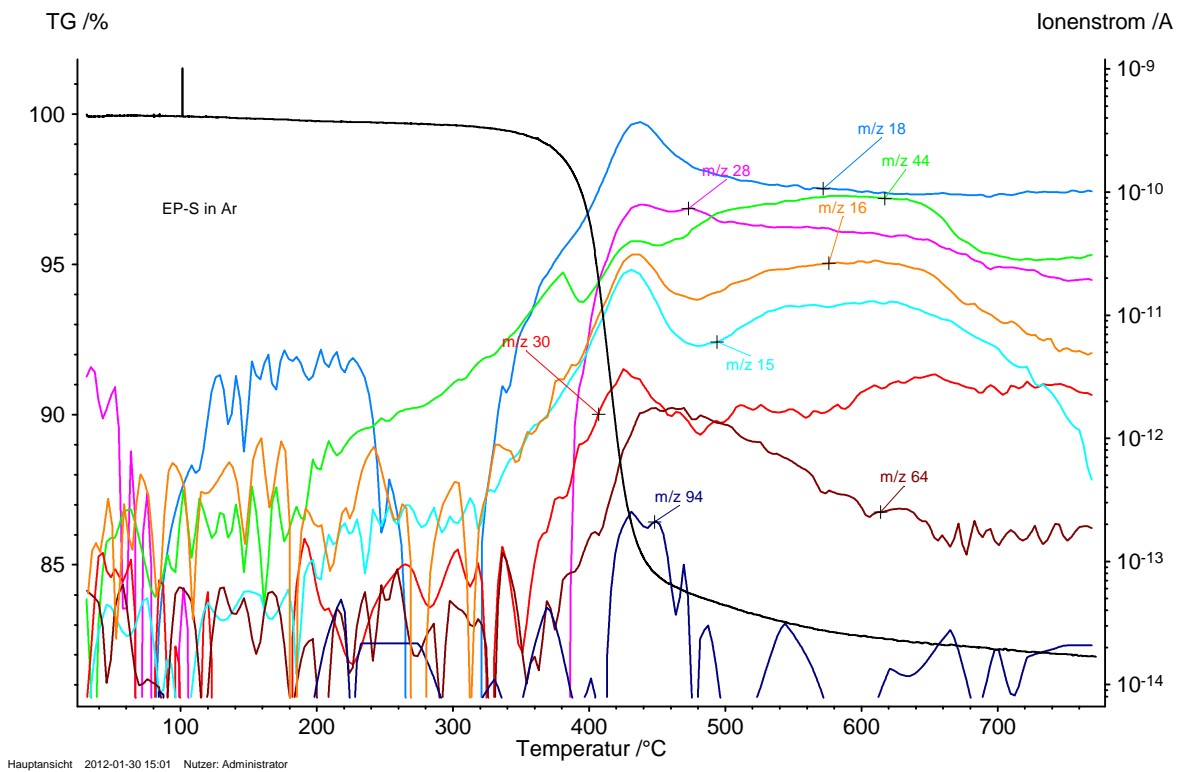


Abbildung A.4.: Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Schichtpresstoff bei 10 K/min unter Argon

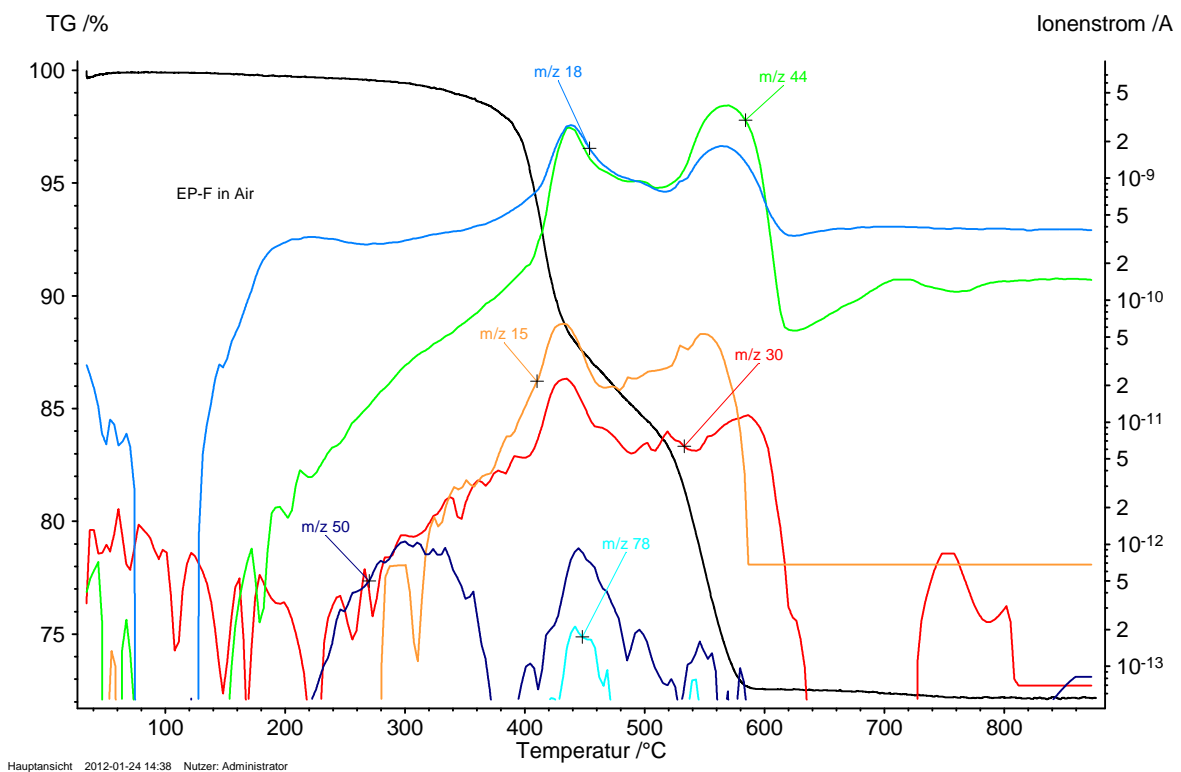


Abbildung A.5.: Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Formmasse bei 10 K/min unter Luft

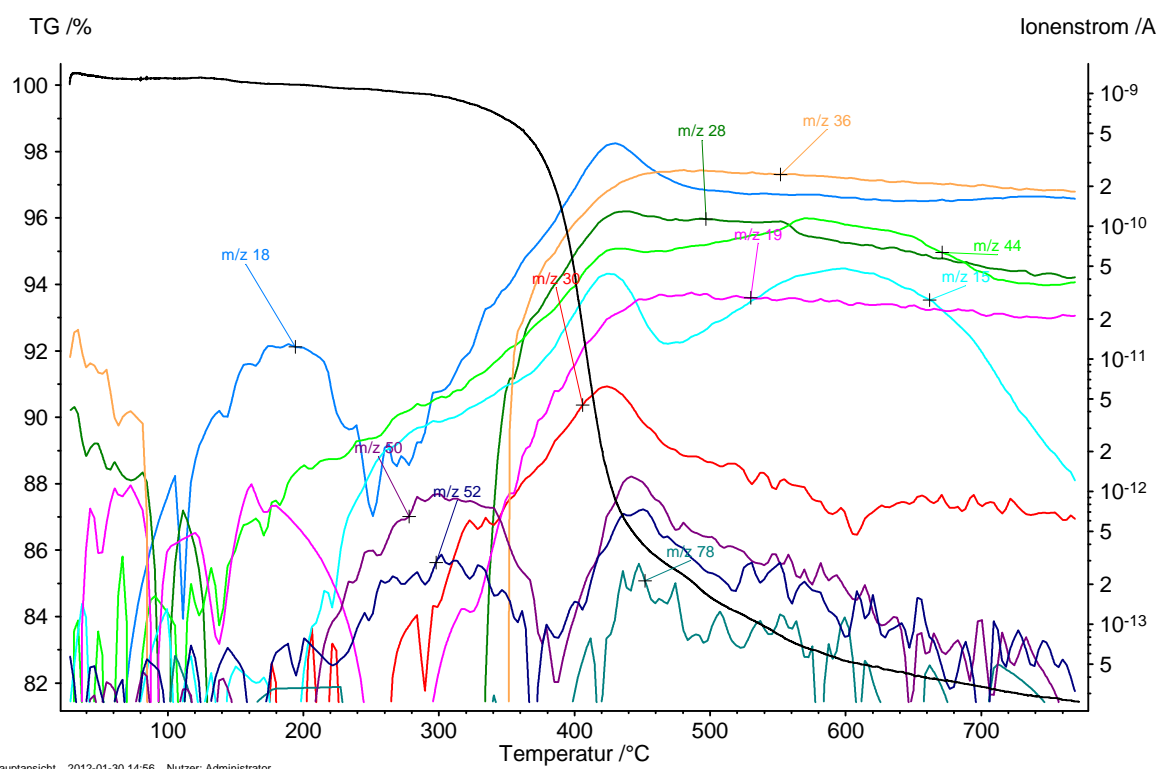


Abbildung A.6.: Massenspektren der Zersetzungsprodukte bei TGA-Messung an Formmasse bei 10 K/min unter Argon

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Sebastian Wiebel
Geburtstag 10.03.1981
Geburtsort Frankfurt am Main

Ausbildung

03/2007 Diplomarbeit bei Siemens VDO Automotive:
Erfassung des Einflusses von Spritzparametern auf die Teilequalität
durch Thermographie und Werkzeuginnendruckaufzeichnung
10/2001 - 03/2007 Studium des allgemeinen Maschinenbaus, Diplomstudiengang,
Technische Universität Darmstadt
06/2000 Abitur
08/1991 - 06/2000 Gymnasium der Otto-Hahn Schule, Hanau

Wehrdienst

11/2000 - 06/2001 Luftwaffensicherungsstaffel, Radarführungsabteilung 23,
Lauda-Königshofen
09/2000 - 11/2000 Grundausbildung, Bayreuth

Berufserfahrung

03/2007 - 09/2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für
Konstruktionswerkstoffe (MPA/IfW) der
Technischen Universität Darmstadt
07/2006 - 08/2006 Praktikum bei der Deutschen Bahn AG, Darmstadt
04/2006 - 06/2006 Praktikum bei Siemens VDO Automotive, Babenhausen